ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUIN 1958.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'hyperlipémie déterminée chez le Lapin par un agent tensio-actif non anionique (tween 80). Influence exercée par l'injection d'acide thioctique.* Note de M. **Léon Binet**, M[lles] **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy**.

Des propriétés antistéatogènes ont été récemment attribuées à l'acide thioctique ou α-lipoïque (acide 6.8-dithio-octanoïque) ([1]). Ce composé, dont le rôle catalyseur dans divers métabolismes a fait l'objet de plusieurs travaux ([2]), est en effet capable de corriger, chez le Rat, les troubles du métabolisme lipidique engendrés par l'application d'un régime alimentaire enrichi en cholestérol [Larizza et Grignani ([3])]. En outre, un traitement prolongé à l'acide thioctique atténue, chez le Rat également, les hépatites toxiques dues à l'administration de phosphore (Larizza), de tétrachlorure de carbone, etc. (Introzzi, Butturini, etc.) ([4]); ce fait a d'ailleurs été vérifié histologiquement par Businco et coll. ([5]).

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'acide thioctique était susceptible de diminuer également l'hyperlipémie expérimentale chez le Lapin, animal de choix pour de telles investigations.

Technique et résultats. — L'hyperlipémie a été déclenchée par l'injection intraveineuse d'un agent tensio-actif non anionique : le tween 80, dérivé polyalcoylénique estérifié par le sorbitol. La dose administrée est de 2,5 ml/kg d'une solution de tween à 20 % dans l'eau physiologique, selon les conditions précisées par Kellner et al. ([6]).

Aux femelles, dont l'emploi est préconisé par Fillios ([7]), nous avons préféré les mâles, chez lesquels nous avons constaté une variabilité moins grande du taux initial des lipides plasmatiques. Nos lapins adultes, de poids compris entre 2,300 et 3,300 kg, ont été privés de nourriture pendant 16 à 18 h avant l'épreuve, l'eau leur étant fournie *ad libitum* au cours de cette période de jeûne.

Des prélèvements de 5 ml de sang, faits à la veine marginale de l'oreille *avant* et 7 h *après* l'injection de tween, fournissent des plasmas dans lesquels les lipides totaux ont été dosés selon la technique de Delsal ([8]). L'utilisation, pour ce dosage, de sang total au lieu de plasma, fournissait, semble-t-il, des résultats moins cohérents.

L'injection de tween est habituellement pratiquée en 1 mn environ; trois accidents mortels ont été enregistrés : l'un aussitôt l'injection, les deux autres plus tardivement (18 à 24 h).

Comme on le voit dans les 3e et 4e colonnes du tableau I, qui résume une partie de nos résultats, l'hyperlipémie constatée chez nos animaux est souvent importante.

Afin de mettre en évidence l'action éventuelle de l'acide thioctique, une dizaine de sujets d'expérience ont été soumis à deux épreuves successives, séparées par une période de repos de 15-20 jours. Ce délai est largement suffisant, puisque la réaction hypercholestérolémiante est, selon Kellner et coll. (*loc. cit.*), corrigée en 48 h.

La première épreuve comporte une injection de tween 80; dans la seconde, on injecte par voie veineuse, 17 h avant le tween, une ou plusieurs doses (2 mg par animal) d'acide thioctique ([9]). Nous avons vérifié, au préalable, que ce produit ne modifie pas sensiblement la concentration lipidique du plasma.

A l'inverse de ce que nous escomptions, l'hyperlipémie au tween est nettement plus marquée lorsque les sujets ont reçu de l'acide thioctique.

Le tableau I résume les épreuves doubles réalisées sur 10 animaux.

TABLEAU I.

	1re épreuve.			2e épreuve.		
N° du lapin.	Lipémie initiale (g ‰).	Lipémie après tween.	Accroissement (%).	Lipémie initiale.	Lipémie après tween + ac. th.	Accroissement (%).
45	2,80	10,16	363	1,70	14,94	879
52	2,70	6,65	247	1,80	7,70	428
53	1,50	6,90	460	2,15	7,87	366
55	2,45	5,50	225	3,20	14,95	467
57	2,70	10,90	404	4,85	15,75	325
58	2,95	7,85	266	4,77	9,30	195
61	3,94	8,95	227	3,45	7,50	217
62	2,50	6,55	262	3,83	12,05	315
64	3,65	5,00	137	3,55	14,95	421
65	2,65	5,10	192	2,05	13,15	641
Moyenne...	2,78	7,35	278	3,13	11,82	425,4

Bien que les lipémies initiales avant la première et la deuxième épreuve ne soient pas rigoureusement identiques, nous nous sommes assurés que

les populations envisagées ne différaient pas significativement l'une de l'autre.

D'autre part, nous avions constaté que deux épreuves successives au tween fournissaient des hyperlipémies du même ordre.

Ainsi donc, l'acide thioctique intensifie, dans nos conditions expérimentales, l'effet hyperlipémiant du tween 80, et cet effet est significatif.

Devant ce résultat, nous avons jugé utile de rechercher si l'injection d'acide thioctique perturbait, en quelque manière, le métabolisme lipidique du foie.

A cet effet, nous avons réalisé, dans les conditions expérimentales précédemment indiquées, une seconde série d'expériences, sur trois lots de six animaux, ainsi répartis :

1er lot : 6 témoins;

2e lot : 6 sujets recevant du tween;

3e lot : 6 sujets recevant acide thioctique, puis tween.

Chez ces animaux, ont été dosés les lipides totaux du foie, le prélèvement de parenchyme hépatique étant effectué immédiatement sur le lapin sacrifié par saignée.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Tableau II.

N° du lapin.	Poids du lapin (kg).	Poids du foie (g).	Lipides totaux en grammes par 100 g de foie.	Lipides du foie total (g).
	1er lot (témoins).			
66	2,500	75	9,10	6,82
67	2,830	100	5,92	5,92
68	2,560	84	6,32	5,30
69	2,420	100	5,05	5,05
81	2,745	87	6,59	5,73
82	3,265	87	6,77	5,89
Moyenne...	2,720	88,8	6,625	5,785
	2e lot (tween).			
70	2,360	65	7,47	4,85
71	2,500	60	6,07	3,64
79	3,020	70	7,33	5,13
80	2,605	100	5,20	5,20
83	2,745	75	5,84	4,38
85	2,645	90	4,64	4,17
Moyenne...	2,646	76,7	6,091	4,562
	3e lot (acide thioctique + tween).			
72	2,575	85	10,75	9,13
73	2,940	145	4,27	6,19
75	2,620	68	6,29	4,27
77	3,000	100	6,08	6,08
78	3,095	85	8,18	6,95
84	2,440	75	5,30	3,97
Moyenne...	2,778	93	6,81	6,10

La lecture de ce tableau permet de constater que, dans le lot 2 (tween), le poids moyen du foie et le taux moyen des lipides du foie total sont plus faibles que dans les lots 1 et 3. De même, la concentration en lipides par 100 g de foie est manifestement inférieure à celle des autres lots [10]. Toutefois, cette différence n'est pas significative; on peut donc admettre que l'acide thioctique, pas plus que le tween 80, ne modifient sensiblement la concentration des lipides totaux du foie.

Discussion. — Les conditions expérimentales adoptées ne nous ont pas permis de retrouver l'action antistéatogène signalée lors de diverses hyperlipémies expérimentales.

Il convient de rappeler que l'hyperlipémie par agents tensio-actifs se distingue, par deux caractères, des surcharges lipidiques toxiques ou alimentaires : la présence du foie est nécessaire pour que se développe la réaction escomptée; d'autre part, le taux des lipides hépatiques ne subit guère de modifications, et en tout cas n'est jamais accru.

Comment expliquer l'effet paradoxal de l'acide thioctique, constaté par nous dans l'hyperlipémie par tween ? Il n'est actuellement pas possible de résoudre ce problème, d'autant que le mécanisme de production de cette hyperlipémie, souvent discuté, est incomplètement élucidé.

Il semble qu'on doive rejeter les hypothèses d'une intensification du métabolisme du cholestérol (accroissement de la vitesse de formation) et d'une inhibition d'excrétion ou de dégradation, émises par Frantz et par Hirsch [11]. Pour Friedman et Byers [12], l'accumulation initiale de phospholipides après injection d'agent tensio-actif déclencherait un appel de cholestérol à partir des réserves de l'organisme, d'où formation dans le sang de complexes lipidiques de faible diffusibilité. Morris et Courtice [13] ont récemment signalé qu'après administration de triton [*voir* [10]], la distribution électrophorétique est modifiée, les lipoprotéines normales disparaissant pour faire place à un composant lipidique qui ne migre pas sur papier-filtre.

Il est possible que, pour sa part, l'acide thioctique, dont l'action sur l'oxydation des lipides reste problématique (Lardy, *loc. cit.*), entraîne de nouvelles modifications physicochimiques des lipoprotéines déjà altérées par l'agent tensio-actif. Il serait intéressant de vérifier ce dernier point.

Quoi qu'il en soit, nous avons observé que l'acide thioctique intensifie significativement, chez le Lapin, l'hyperlipémie déterminée par une injection intraveineuse de tween 80.

[1] L'utilisation de ce composé en thérapeutique a été envisagée par divers auteurs (P. Larizza, *Minerva med.*, 47, 1956, p. 581-587; F. Rausch, *Arzneimittelforschung*, 5, 1955, p. 32-34, dans les hépatopathies); les résultats, actuellement peu nombreux, paraissent inconstants.

(2) H. A. LARDY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 1003-1013; CL. LIÉBECQ, *Rev. méd. Liège*, 11, 1956, p. 477-487, etc. Une mise au point sur ce sujet a été effectuée par P. PAYSANT, *Ann. Biol. clin.*, 12, 1954, p. 569-576.

(3) P. LARIZZA et F. GRIGNANI, *Il policlinico*, *Sez. med.*, 63, 1956, p. 1-23.

(4) Les communications de ces auteurs ont été présentées au cours d'un symposium sur l'acide thioctique, à Naples, les 28 et 29 novembre 1955.

(5) L. BUSINCO, P. RICCI, G. FICOLA et L. SETZU, *Minerva med.*, 49, 1958, p. 1353-1364.

(6) A. KELLNER, J. W. CORRELL et A. T. LADD, *J. exp. Med.*, 93, 1951, p. 373-383 et 385-398.

(7) L. C. FILLIOS et G. V. MANN, *Circul. Res.*, 4, 1956, p. 406-412.

(8) J. L. DELSAL, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1944, 26, p. 99-105.

(9) Les Laboratoires du Docteur Auclair, ont bien voulu nous procurer de l'acide thioctique synthétisé, et le Docteur M. Cachin, nous a cédé des ampoules de liponyl (provenance identique).

(10) On peut rapprocher ce fait des résultats de HIRSCH et KELLNER, *J. exp. Med.*, 104, 1956, p. 1-13 et 15-24, qui notent une diminution transitoire du cholestérol hépatique 24 h après la dernière injection de triton A 20; cet agent tensio-actif, qui détermine également une hyperlipémie, est un arylalcoyl polyéther-oxyde du phénol.

(11) I. D. FRANTZ et B. T. HINKELMANN, *J. exp. Med.*, 101, 1955, p. 225-232; R. L. HIRSCH et A. KELLNER, *J. exp. Med.*, 104, 1956, p. 1-13 et 15-24.

(12) M. FRIEDMAN et S. O. BYERS, *Amer. J. Physiol.*, 190, 1957, p. 439-445.

(13) B. MORRIS et F. C. COURTICE, *Quart. J. exp. Physiol.*, 190, 1957, p. 439-445.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Mesures de probabilité sur l'espace de Banach* $C_0[0, 1]$. Note (*) de M. **JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET.**

1. Dans une Note précédente (1), nous avons établi que, à toute suite de variables aléatoires $[\eta_1, \ldots, \eta_n, \ldots]$ vérifiant la condition

$$\text{(B)} \qquad \sum_{q=1}^{q=+\infty} E\Big[\operatorname*{Sup}_{n\in N_q}|\eta_n|\Big] < +\infty,$$

correspond une mesure de probabilité sur $C_0[0, 1]$, telle que toute fonctionnelle linéaire soit mesurable (L-mesure). Conservant les mêmes notations, posons

$$\text{(1)} \qquad J_n = \left\{ t : \frac{p_n}{2^{q_n-1}} \leq t < \frac{p_n+1}{2^{q_n-1}} \right\},$$

$$\text{(2)} \qquad \xi_n = \Delta_{J_n} x(t) = x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right) - x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right),$$

$$\text{(3)} \qquad \eta_n = \Delta^2_{J_n} x(t) = x\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right) + x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)\right].$$

Des équations de récurrence :

$$\xi_{2n} + \xi_{2n+1} = \xi_n, \qquad \xi_{2n} - \xi_{2n+1} = 2\eta_n$$

on déduit, en tenant compte de $\xi_1 = 0$, l'expression générale

$$(4) \qquad \xi_n = \frac{(-1)^{\alpha_1}}{2^{q-2}}\eta_{n_1} + \frac{(-1)^{\alpha_2}}{2^{q-3}}\eta_{n_2} + \ldots + (-1)^{\alpha_{q-1}}\eta_{n_{q-1}} \qquad (q \geq 2)$$

où les entiers n_j et les α_j ($= 0$ ou 1) sont déterminés univoquement pour tout $n \in N_q$ par

$$(5) \qquad n_1 = 1 \in N_1, \qquad n_2 = 2n_1 + \alpha_1 \in N_2, \qquad \ldots, \qquad n_q = 2n_{q-1} + \alpha_{q-1} = n \in N_q.$$

THÉORÈME 1. — *Toute* L-*mesure de probabilité sur* $C_0[0, 1]$ *se déduit d'une suite de v. a.* $[\eta_1, \ldots, \eta_n, \ldots]$, *telles que*

$$(D) \qquad \text{Prob}\left[\lim_{n \to +\infty} \xi_n = 0\right] = 1,$$

en posant

$$(6) \qquad x(t) = \sum_{1}^{+\infty} \eta_n e_n(t).$$

Ceci résulte de la proposition : pour que la série (6) converge uniformément sur $[0, 1]$, il faut et il suffit que les constantes η_n soient telles que $\xi_n \to 0$. En effet, quelles que soient les η_n, la série (6) converge toujours sur l'ensemble $\mathcal{D}$ des points dyadiques, puisque son développement y est limité; or, la condition $\xi_n \to 0$ est nécessaire et suffisante pour que cette somme soit *uniformément* continue sur $\mathcal{D}$.

2. Parmi les mesures satisfaisant (D), mais non (B), la classe suivante possède des propriétés intéressantes. Posons

$$(7) \qquad A_q = \sup_{n \in N_q} |\xi_n|;$$

$$(8) \qquad B_q = \sup_{n \in N_q} |\eta_n|,$$

$$(9) \qquad C_q = 2^{-q+1}\sum_{1}^{q-1} 2^j B_j \qquad (q = 2, 3, \ldots)$$

et considérons les conditions :

(E_1) les v. a. η_n sont indépendantes;

$$(E_2) \qquad \sum_{1}^{+\infty} E(B_q^2) < +\infty;$$

$$(E_3) \qquad \lim_{q \to +\infty} 2^{-q+1}\sum_{1}^{q-1} 2^j E(B_j) = 0.$$

Il est clair que $(B) \Rightarrow (E_2) \cap (E_3)$, mais la réciproque est fausse comme le prouve l'exemple des variables aléatoires indépendantes :

$$\eta_n = -a_q \quad \text{ou} \quad +a_q\left(\text{Prob} = \frac{1}{2}\right) \qquad \text{pour} \quad n \in N_q, \qquad a_1 = \frac{1}{2}, \qquad a_q = \frac{q-1}{2q(q+1)}$$

pour lesquelles :

$$E(B_q) = a_q, \qquad E(B_q^2) = a_q^2, \qquad C_q = \frac{1}{q}.$$

Or, en vertu d'une proposition connue de A. Kolmogoroff [2], les trois propositions (E_j) impliquent : $C_q \to 0$ presque sûrement ; comme : $0 \leq A_q \leq C_q$, elles impliquent donc (D); par conséquent, *les conditions* (E_j) *sont des conditions suffisantes, plus générales que* (B), *pour la définition d'une* L-*mesure de probabilité sur* $C_0[0, 1]$.

Théorème 2. — *Si les v. a.* η_n *satisfont les* (E_j) *et si*

$$(10) \qquad E(\eta_n) = 0, \qquad E(\eta_n^2) = \sigma_q^2 \qquad (n \in N_q),$$

toute fonctionnelle linéaire $x^\star(x)$ *sur* $C_0[0, 1]$ *est une variable aléatoire définie par la série presque sûrement convergente :*

$$(11) \qquad x^\star(x) = \sum_1^{+\infty} \eta_n \int_{J_n} e_n(t)\, dV(t),$$

($V(t)$ à variation bornée sur $[0, 1]$), *dont la moyenne et la variance ont pour valeur*

$$(12) \qquad E[x^\star(x)] = 0,$$

$$(13) \qquad E[x^\star(x)^2] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV(t)\, dV(s).$$

La convergence presque sûre de (11) résulte de celle de (6), parce que la convergence forte entraîne la convergence faible; d'autre part la convergence de (13) résulte de deux remarques :

$$(a) \qquad \sum_1^{+\infty} \sigma_q^2 \leq \sum_1^{+\infty} E(B_q^2) < +\infty,$$

$$(b) \qquad \left| \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV(t)\, dV(s) \right| \leq \int_\Delta |dV(t)| \cdot |dV(s)|,$$

où

$$\Delta = \{ (t, s) : 0 \leq t \leq 1, \qquad 0 \leq s \leq 1 \}.$$

3. Théorème 3. — *Si les* η_n *sont des v. a. normales satisfaisant les* (E_j) *et* (10), *tout ensemble fini de fonctionnelles linéaires* $[x_1^\star(x), \ldots, x_p^\star(x)]$ *suit une loi normale à p variables, déterminée par les moments*

$$(14) \qquad E[x_j^\star(x)] = 0,$$

$$(15) \qquad E[x_j^\star(x)\, x_k^\star(x)] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in N_q} \int_{J_n \times J_n} e_n(t)\, e_n(s)\, dV_j(t)\, dV_k(s).$$

En effet, il résulte du théorème 2 que chacune des fonctionnelles linéaires $x_j^\star$

est une v. a. normale [3], dont la moyenne et la variance sont données par (12) et (13); toute combinaison linéaire $a_1 x_1^\star(x) + \ldots + a_p x_p^\star(x)$, étant évidemment une fonctionnelle linéaire $x^\star(x)$, est donc elle-même une v. a. normale : ce qui, en vertu d'une proposition connue, implique que $[x_1^\star, \ldots . x_p^\star]$ suit une loi normale à p variables.

THÉORÈME 4. — *Les conditions restant celles du théorème* 3, *la fonction* $x(t)$, *définie par* (6), *est une fonction aléatoire normale, c'est-à-dire que pour tout ensemble fini* $[t_1, \ldots, t_p]$ *les valeurs* $[x(t_1), \ldots, x(t_p)]$ *suivent une loi normale à p variables, déterminée par la moyenne et la covariance*

$$\mathrm{E}[x(t)] = 0, \tag{16}$$

$$\Gamma(t, s) = \mathrm{E}[x(t)\, x(s)] = \sum_{q=1}^{q=+\infty} \sigma_q^2 \sum_{n \in \mathrm{N}_q} e_n(t)\, e_n(s). \tag{17}$$

C'est une conséquence immédiate du théorème 3 puisque, pour t_j donné, $x(t_j)$ est une fonctionnelle linéaire.

En vertu de

$$0 \leq \sum_{n \in \mathrm{N}_q} e_n(t)\, e_n(s) \leq 1, \tag{18}$$

la série (17) est uniformément convergente sur Δ; donc $\Gamma(t, s)$ est continue sur Δ. La covariance jouit d'une propriété remarquable :

Sauf sur la diagonale $t = s$ *le développement* (17) *est toujours limité; sur le carré* $\Delta_{j,k} = \{(t, s) : t \in \mathrm{J}_j,\ s \in \mathrm{J}_k\}$ *si* j *et* $k \in \mathrm{N}_q$ *et* $j \neq k$, *on a*

$$\Gamma(t, s) = \alpha_{j,k} ts + \beta_{j,k} t + \gamma_{j,k} s + \delta_{j,k}. \tag{19}$$

En effet, pour que dans la somme (18) il y ait un terme non nul, il faut et il suffit que t et s appartiennent à un même J_n; si $t \neq s$, ceci est impossible pour $n \in \mathrm{N}_q$ dès que q satisfait à $2^{-q+1} \leq |t - s|$; sur tout $\Delta_{j,k}$, j et $k \in \mathrm{N}_q$, $j \neq k$ le développement étant limité à la somme d'un nombre fini de produits $e_n(t) e_n(s)$, il a bien la forme (19).

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 813 : à la ligne 1 du § 5, il faut lire $\alpha = 1$, au lieu de $\alpha = 2$.

(2) *Voir* par exemple : M. LOÈVE, *Probability Theory*, New-York, 1955, p. 238.

(3) C'est donc un exemple d'élément aléatoire laplacien dans un espace abstrait, dont la notion générale est due à M. FRÉCHET, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, 1951, p. 1-18.

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Étude au microscope électronique des premiers stades de la lipophanérose dans les cellules histiocytaires*. Note de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mlle **Suzanne Prégermain** (¹).

Dans les cellules histiocytaires du poumon en voie de lipophanérose, les premières formations lipidiques résultant de la démixion du cytoplasma apparaissent parallèlement avec des vacuoles liquides à contenu clair. Les mitochondries ne jouent aucun rôle dans ce processus.

Au cours de recherches sur les premiers stades de la silicose, nous avons été amenés à étudier, au microscope électronique de haute résolution, les premiers stades de la formation des gouttelettes lipidiques dans la dégénérescence par lipophanérose des cellules histiocytaires des granulomes pulmonaires expérimentaux chez le Rat. Sous l'influence de la silice en particules inframicroscopiques, le cytoplasma subit une démixion. En certains points, les lipides qu'il renferme (25 à 30 %) sont démasqués et apparaissent sous la forme de fines structures osmiophiles.

La technique suivie est du type habituel : fixation des granulomes par l'acide osmique à 2 % tamponné au véronal, inclusion au méthacrylate ou au Vinox, coupes ultrafines au microtome de Porter-Blum, avec le couteau de diamant de Fernandez Moran, examen au R. C. A., type EMU, 3 A.

Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés.

1. Les plus minimes formations lipidiques apparaissent comme de petites flaques très osmiophiles, de dessin très irrégulier, souvent en forme d'étoiles ou de branches irrégulières ou épineuses. Elles ont une largeur de 500 Å dans leurs points les plus minces et une longueur allant de 0,1 à 0,5 μ.

Ces structures sont toujours logées dans la matrice cytoplasmique fondamentale. Elles n'offrent aucun rapport morphologique ni avec les éléments du réticulum endoplasmique, ni avec les mitochondries.

2. A côté de ces structures osmiophiles inframicroscopiques, on en observe d'autres constituées de la façon suivante :

Autour d'une vacuole, ronde ou ovalaire, à contenu très clair, ayant de 0,2 à 0,5 μ de diamètre environ, se trouve disposée une couronne osmiophile ayant, suivant les points, une épaisseur de 200 à 1000 Å. Du côté de la vacuole, aucune membrane n'est visible. Il en est de même du côté du cytoplasma. Cette couronne osmiophile entourant une vacuole remarquablement claire donne à cette formation lipidovacuolaire un aspect très caractéristique. Dans l'intérieur de la vacuole, on observe quelquefois un petit corps allongé, en virgule ou en croissant, osmiophile, homogène,

non limité par une membrane, large de 200 Å environ sur 300 à 400 Å de long.

L'épaisseur de la couronne osmiophile n'a aucun rapport avec le diamètre de la vacuole. Certaines vacuoles très petites ont une couronne très large et *vice versa*, les coupes obliques étant naturellement laissées de côté pour cette appréciation.

Ces formations lipidovacuolaires doivent être distinguées de structures ayant le même aspect général mais différentes par leur taille plus grande et par l'aspect multilamellaire de leur couche périphérique osmiophile. Ces structures représentent l'origine des figures dites « myéliniques ». Elles feront l'objet d'une Note ultérieure.

3. Les formations lipidiques, avec ou sans vacuoles, n'ont aucun rapport morphologique direct avec les mitochondries présentes dans les cellules dans leur voisinage immédiat.

Cette constatation indiscutable infirme une opinion, soutenue en histologie, que la première apparition de la graisse dans la cellule se fait au niveau des mitochondries. Elle appuie, au contraire, l'opinion qui nie l'existence de rapports entre la lipidogénèse et les mitochondries (G. Levi) ([2]).

4. Nos observations confirment, d'autre part, dans l'ordre des grandeurs inframicroscopiques, les observations histologiques anciennes de Horning et Richardson ([3]), qui ont montré que la formation des premières gouttelettes de graisse, au cours de la lipophanérose des fibroblastes en culture *in vitro*, coïncidait toujours avec l'apparition, dans les mêmes points du cytoplasma, de vacuoles liquides à contenu clair. Les figures observées par nous correspondent, dans l'ordre inframicroscopique également, aux « Ringkörnern » d'Altmann ([4]).

On peut raisonnablement penser que l'apparition, au même point du cytoplasma, de lipides et de liquide non osmiophile, est le témoin morphologique inframicroscopique de la séparation du cytoplasma en deux phases, ce qui est l'essence même du processus de sa démixion.

Dans un travail prochain seront données les images microélectroniques de ce processus.

([1]) Avec la collaboration technique de Christiane Reuet.

([2]) G. Levi et A. Fajer, *Rendiconti Acc. Naz. d. Lincei*, 8e série, 10, 1951, p. 349; G. Levi, *Trattato di Istologia*, 4e éd., 1954, p. 207.

([3]) E. S. Horning et K. C. Richardson, *Austr. J. exp. Biology*, 6, 1929, p. 229.

([4]) R. Altmann, *Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zu der Zellen*, Leipzig, 2e éd., 1894.

M. **Paul Pascal** présente à l'Académie le Tome XII de l'Encyclopédie française, intitulé : *Chimie (science et industries)*, dont il a écrit le chapitre consacré à l'*élément et l'atome*.

M. **Albert Vandel** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *L'homme et l'évolution*, édition revue et augmentée.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Georges Darrieus** et **Georges Darmois** sont désignés pour représenter l'Académie au **IIe Congrès international de Cybernétique**, qui se tiendra à Namur du 3 au 10 septembre 1958.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Radioélectricité générale, déclarée vacante au Conservatoire national des arts et métiers.

(Renvoi à la Section de Physique.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Triphényl-2.5.5 imidazolinone-4. Nouvelle synthèse. Étude sur sa formation dans l'ancienne synthèse par le benzile et la benzamidine*, par Guy Rio et André Ranjon (suite de la Note de MM. Charles Dufraisse, Guy Rio et André Ranjon, p. 1337) ;

2° *Une rivalité célèbre Réaumur et Buffon*, par Jean Torlais ;

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut de biochimie A. N. Bakha. *Doubil, nye vechtchestva i antotsiany vinogradnï lozy i vina*, par S. V. Dourmichidze (*Tannins et anthocyanes du sarment et du vin*) ;

4° German E. Villar : 1° *Nuevos argumentos en favor de la serie de los actínidos ;* 2° *Investigación de trazas por radioactivación ;* 3° *La incorporación de electrones f en las envolventes extranucleares de los lantánidos y de los actínidos.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois limites des termes variationnels des sommes normées.* Note (*) de M. **Robert Cogburn**, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème des termes variationnels pour des suites de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées a été résolu par Gnedenko ([1]) et Smirnov ([2]), et pour des suites à double indices par Loève ([3]). Dans cette Note nous obtenons les lois limites dans le cas intermédiaire des sommes normées.

1. *Problème et notations.* — Soient $X_1, X_2, \ldots$ une suite de variables aléatoires indépendantes à fonctions de distribution $F_1, F_2, \ldots$ (non nécessairement identiques) et posons $X_{nk}=(X_k-a_n)/b_n$ pour $k=1, \ldots, n$ où a_n et $b_n>0$ sont des nombres réels. Soient $X^*_{n1}\leq X^*_{2n}\leq\ldots\leq X^*_{nn}$ les termes variationnels correspondants. L'indice r du terme X^*_{nr} est le *rang* de ce terme; le rang r peut être fixe ou varier avec n; si $s=n-r$ est fixe nous disons que le *rang final* est fixe. Le problème est de déterminer la classe des lois limites des O^*_{nr} dans les trois cas.

Sans autre hypothèse, toute loi peut être une de ces lois limites. Aussi nous introduisons avec Loève l'hypothèse que les X_{nk} sont uniformément asymptotiquement distribuées : il existe une suite des fonctions de distribution $\{\overline{F}_n\}$ telles que

$$\sum_{k=1}^{n}\big(F_k(b_nx+a_n)-F_n(x)\big)\to 0 \quad \text{uniformément en } k \text{ pour tout } x.$$

Dans le cas des suites générales à double indice X_{nk}, $k\leq k_n\to\infty$, les lois limites ont été données par Loève et sont

$$(1)\qquad F^L_r=\int_0^L\frac{t^{r-1}}{(r-1)!}e^{-t}\,dt \quad \text{dans le cas des rangs fixes,}$$

$$(2)\qquad M_{F_s}=\int_M^{\infty}\frac{t^{s-1}}{(s-1)!}e^{-t}\,dt \quad \text{dans le cas des rangs finals fixes,}$$

$$(3)\qquad F^h=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\rho}\int_{-\infty}^{h}e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}\,dt \quad \text{dans le cas } \frac{r_n}{n}=\rho_n\to\rho,$$
$$0<\rho<1, \qquad \text{où} \quad \sigma_\rho=\sqrt{\rho(1-\rho)}.$$

Dans le cas des sommes normées les fonctions L, M, et h sont de la forme

$$L(x)=\lim_{n\to\infty}\sum_1^n F_k(b_nx+a_n), \qquad M(x)=\lim_{n\to\infty}\sum_1^n(F_k(b_nx+a_n)-1),$$

et

$$h(x)=\lim_{n\to\infty}\sqrt{n}\left(\frac{1}{n}\sum_1^n(F_k(b_nx+a_n)-\rho_n)\right).$$

Il suffit d'étudier les fonctions h et L, puisque la classe des fonctions M s'obtient à partir de la classe des fonctions L en changeant le signe de fonctions L et en remplaçant x par $-x$.

Toute fonction non décroissante G sera continue à gauche, dite dégénérée si elle a au plus un point d'accroissement, et dite convexe (concave) si elle est convexe (concave) sur l'ensemble $[x : G(x) < \infty]([x : G(x) > -\infty])$.

2. *Cas des rangs fixes :*

THÉORÈME. — *La classe des lois limites non dégénérées pour les rangs fixes est caractérisée par les types suivants de la fonction non décroissante* L : (i) L *convexe*, (ii) $L(x) = 0$ *pour* $x < 0$, $L(e^x)$ *fonction convexe de* x, (iii) $L(-e^{-x})$ *fonction convexe de* x, $L(x) = \infty$ *pour* $x > 0$.

La suite des fonctions de distribution $\{F_n\}$ est dite *stable* s'il existe une suite numérique $\{\alpha_n\}$ telle que pour tout $\varepsilon > 0$,

$$\sum_1^n F_k(\alpha_n x + \varepsilon) \to \infty, \qquad \sum_1^n F_k(\alpha_n - \varepsilon) \to 0.$$

Soit $m_{c,x}$ le plus petit entier tel que $\sum_1^{m_{c,x}} F_k(x) > c$.

$\{F_n\}$ *est stable si et seulement si* $\sum_1^{m_{c,x}} F_k(x-\varepsilon) \to 0$ *pour* $x \to -\infty$ *pour tout* $\varepsilon > 0$ *et c arbitrairement grand. La suite de variables aléatoires* $\{X^*_{nr}\}$ *est stable pour un r fixe, et alors pour tout r fixe si et seulement si* $\{F_n\}$ *est stable.*

3. *Cas des rangs variables.* — Nous considérons le cas où $r_n/n = \rho_n \to \rho$, $0 < \rho < 1$. La classe des fonctions h dépend de la suite b_n.

Si la loi limite n'est pas dégénérée, alors ou bien $b_n \to 0$, $a_n \to a$ *avec* $F_1(a) = F_2(a) = \ldots = \rho$ *ou* $F_1(a+0) = F_2(a+0) = \ldots = \rho$, *où h est de la forme* $h(x) = -\infty, \gamma, +\infty$ *selon que* $x \leq c$, $c < x \leq d$, $d < x$, *respectivement, et alors chaque* $F_k(x) < \rho$ *pour* $x < c$, $= \rho$ *pour* $C < x < d$, *et* $> \rho$ *pour* $d < x$, *et* $\gamma = \lim \sqrt{n}(\rho - \rho_n)$.

THÉORÈME. — *Si* $b_n \to 0$, $1/[2n \log(b_n/b_{n+1})] \to \theta$, *alors la classe des lois limites dégénérées est caractérisée par les types suivants de la fonction non décroissante h :* (1) *Si* $\theta = \infty$ *toutes les lois possibles*, (2) *si* $\theta < \infty$, (i) *h convexe*, (ii) *h concave*, (iii) $h(-e^{-x}) - \theta \int^x h(e^{-t})\,dt$ *concave et* $h(e^x) + \theta \int^x h(e^t)\,dt$ *convexe, où la borne inférieure du domaine d'intégration est une constante arbitraire telle que l'intégrale soit finie.*

Dans le cas particulier des suites $F_1 = F_2 = \ldots = F$, on retrouve les lois de Gnedenko [1] et de Smirnov [2].

(*) Séance du 16 juin 1958.

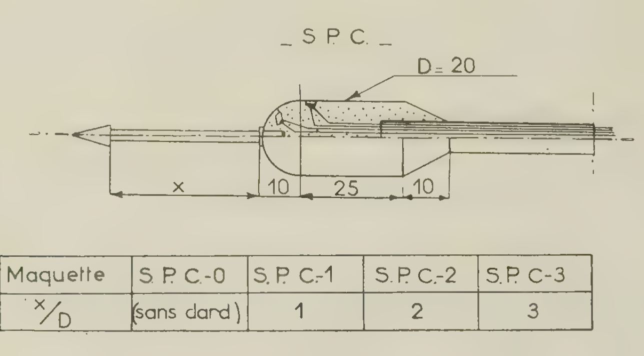
(1) B. V. GNEDENKO, *Ann. Math.*, 44, 1943, p. 413-423.

([2]) N. V. Smirnov, *Distribution limite pour des termes d'une suite variationnelle* (en russe), *Trudy matematisceskogo instituta imeni V. A steklova*, 25, 1949, 60 pages.

([3]) M. Loève, *Proceedings of the Third Berkeley Symposium on Math. Stat. and Probability*, 2, 1956, p. 174-194.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Coefficient de transfert local et température effective à la surface d'un corps hémisphère-cylindre muni d'une antenne à* M = 1,96. Note (*) de MM. **Jacques Valensi, Pierre Madier**, et **Pierre Issartier**, présentée par M. Maurice Roy.

La méthode de mesure décrite dans une Note précédente a été appliquée à l'étude du transfert par convection à la surface d'un modèle hémisphère-cylindre, nu ou muni d'une antenne, comme représenté schématiquement dans la figure 1.



Maquette	S. P. C.-0	S. P. C.-1	S. P. C.-2	S. P. C.-3
x/D	(sans dard)	1	2	3

Fig. 1.

Le modèle, réalisé par moulage d'une matière plastique moussante (polystyrène expansé) est porteur de deux pastilles calorimétriques 1 et 2. Plusieurs antennes de différentes longueurs, dont l'extrémité avant est conique (angle au sommet 30°) peuvent être fixées à volonté sur le modèle.

Le ralentissement de l'écoulement au voisinage du sommet de l'hémisphère provoque le décollement de la couche-limite sur l'antenne, de sorte qu'une région conique de fluide mort se trouve formée à l'avant de l'hémisphère et en réduit la traînée. Le phénomène a été d'abord décrit par W. A. Mair ([1]), puis par D. Beastall et J. Turner ([2]).

Les striogrammes des figures 2 *a*, 2 *b*, 2 *c* et 2 *d* montrent les diverses configurations de l'écoulement qu'on peut observer à M = 1,96. Le maximum de réduction de traînée est obtenu pour la configuration 2 *b*, tandis que le minimum est obtenu pour la configuration 2 *c*. L'ouverture angulaire de l'onde de choc produite par le décollement de la couche limite correspond très approximativement à celle de l'onde de choc attachée qu'on observerait pour la surface conique solide d'angle au sommet égal à

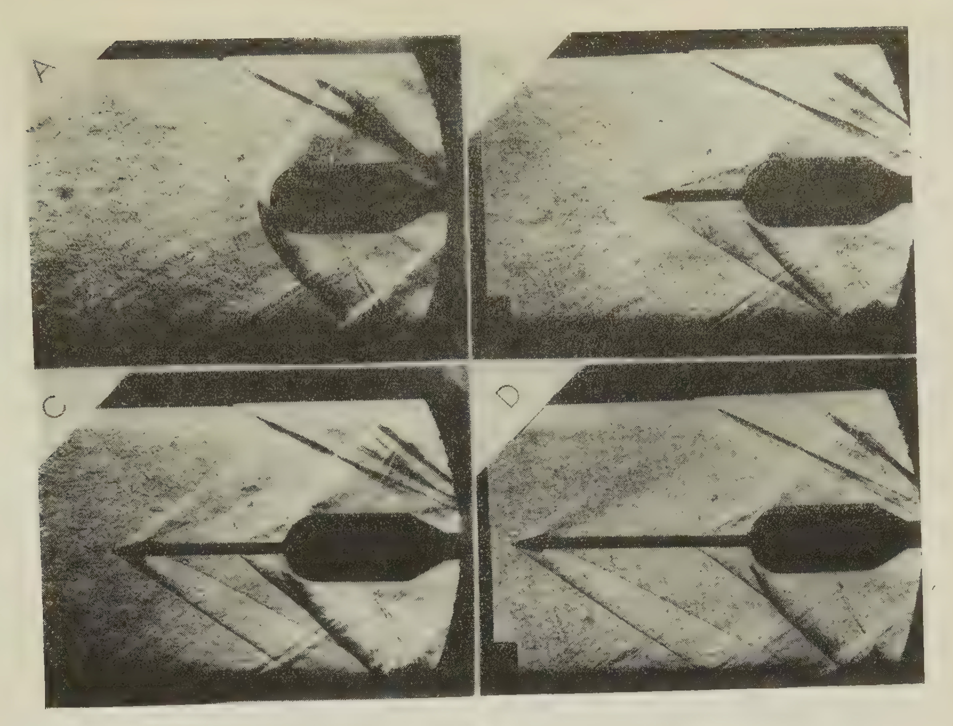

A
C
D

Fig. 2.

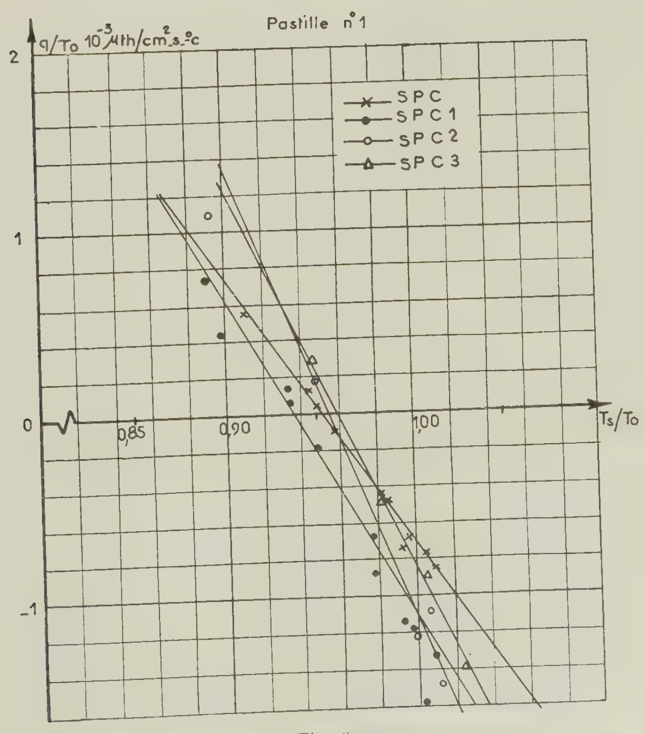

Pastille n° 1
q/To 10⁻³ Mth/cm² s °c
2
1
0
-1
0,85
0,90
1,00
Ts/To
SPC
SPC 1
SPC 2
SPC 3

Fig. 3.

celui de la surface conique enveloppant la région de décollement. D'autre part, la valeur de l'angle au sommet de cette surface conique est évidemment une fonction de la distance entre l'origine du décollement et le sommet de l'hémisphère, dont l'importance est liée à la répartition de la pression dans la couche limite entourant l'antenne. Il s'ensuit que cette distance est plus ou moins grande (et le cône plus en moins fermé) selon que l'écoulement dans la couche limite est laminaire ou turbulent.

La pastille 1 est placée sur le parallèle de l'hémisphère où le coefficient de pression demeure sensiblement constant quelle que soit la configuration utilisée (*a*, *b*, *c* ou *d*), tandis que la pastille 2 est placée immédiatement à l'aval du raccordement hémisphère-cylindre.

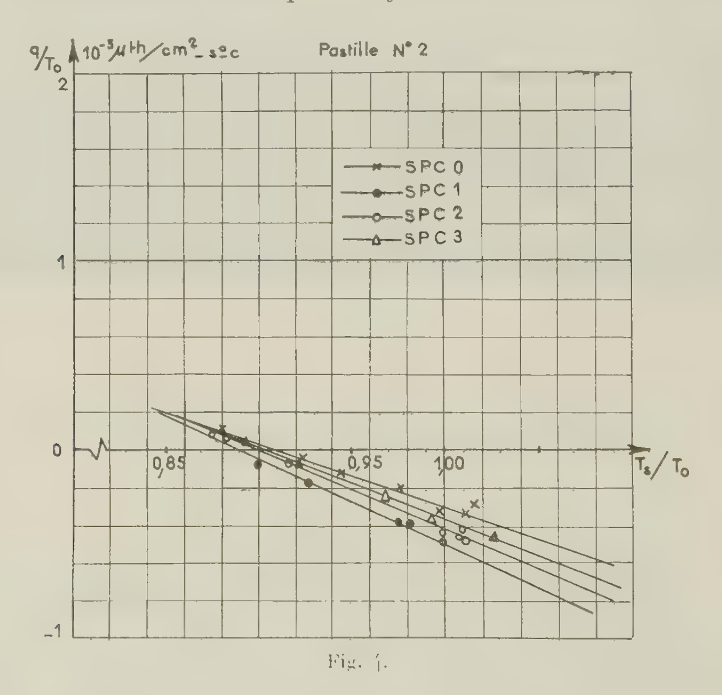


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent les diagrammes $q_i/T_0 = f(T_{si}/T_0)$ servant à la détermination graphique du taux de transfert $h = q/(T_s - T_e)$, et de la température effective T_e, correspondant au transfert nul pour chacune des pastilles séparément, lorsque la température du modèle est très sensiblement uniforme. Cette température effective ne représente plus la température athermane dont la définition a été rappelée dans une précédente Note ([3]), en raison de l'important gradient longitudinal de pression qui existe à la surface du modèle.

Les mesures présentes confirment les résultats énoncés dans la Note précédente, à savoir que la séparation de la couche limite, toutes choses égales d'ailleurs, abaisse légèrement la température effective mais augmente sensiblement le taux de transfert.

Ces mesures montrent en outre que, sur l'hémisphère et dans la région intéressée par le décollement, le taux de transfert augmente, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque l'angle au sommet de la surface enveloppe du décollement augmente.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Phil. Mag.*, 7e série, **43**, 1952, p. 695.

(2) D. BEASTALL et J. TURNER, *The effect of a spike protucding in Front of a Bluff Body at supersonic Speeds*, *A. R. D.*, **14**, 1957, p. 892.

(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1495.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude spectroscopique des structures fines de la chromosphère.* Note de M. **RAYMOND MICHARD**, présentée par M. André Danjon.

Sur des spectres à grande dispersion de la chromosphère au bord (raie H_α) de nombreux spicules peuvent être individuellement détectés jusqu'au niveau de la photosphère. Nous donnons quelques résultats sur les profils de l'émission H_α et les effets Doppler de ces formations, ainsi qu'une interprétation qualitative du spectre H_α de la chromosphère.

La structure chromosphérique est caractérisée par la présence des spicules, jets de matière émettant en particulier les raies de l'hydrogène et la raie D_3 de l'hélium. On attribue en général à ces formations un rôle important, mais mal déterminé, dans le transfert de l'énergie de la photosphère à la couronne. Cependant on ne sait même pas encore si, aux diverses altitudes, ces jets sont plus chauds ou plus froids que le milieu dans lequel ils se produisent; on ignore les lois de leurs mouvements, ce qui laisse peu d'espoir d'en déterminer la cause. Nous avons entrepris un programme d'observations spectroscopiques en vue de contribuer à une meilleure compréhension du phénomène des spicules.

Observations. — A l'aide du spectrographe de 9 m de l'Observatoire de Paris-Meudon des centaines de spectres de la raie H_α au voisinage du limbe solaire ont été obtenus. Dans la méthode de « balayage spectroscopique » que nous employons, une caméra 35 mm enregistre automatiquement un spectre toutes les 2 s (pose 1 s), tandis que l'image du Soleil se déplace régulièrement dans la direction normale à la fente, à une vitesse de l'ordre de 1″ par seconde de temps. En 40 s, nous recueillons sur une bande chromosphérique de 18° de long, une vingtaine de spectres qui décrivent entièrement la variation très rapide de H_α avec l'altitude. On peut répéter l'opération toutes les minutes de manière à suivre l'évolution dans le temps des structures chromosphériques visibles en H_α.

Le réseau est employé dans le quatrième ordre avec une dispersion de 3,37 mm/Å et une bande passante de 0,03 Å. Le diamètre de l'image

solaire est de 12 cm pour les observations obtenues en septembre 1956 qui ont fait l'objet d'une étude détaillée, et de 14 cm pour les séries plus récentes.

Description des spectres de spicules. — Grâce à la grande dispersion employée, les documents obtenus par « bonnes images », révèlent dans la raie H_α une structure beaucoup plus détaillée que nos spectres antérieurs ([1]), ([2]). Au-dessus de 5 000 km, chaque spicule se traduit par une raie d'émission H_α de profil gaussien (parfois affecté de saturation) qui se détache sur un fond très faible de lumière photosphérique diffusée. Quand l'altitude décroît, la raie H_α de chaque spicule évolue de manière remarquable : *au centre de la raie* se développe une absorption qui augmente rapidement, de sorte que la contribution du spicule à l'émission chromosphérique générale devient imperceptible : mais les *ailes* du profil spiculaire, de $\pm$ 0,6 Å à $\pm$ 1 ou 2 Å continuent de se détacher, plus brillantes que le centre de la raie : celle-ci prend l'aspect bien connu d'une raie d'émission avec absorption centrale. Dans la basse chromosphère et parfois jusqu'au limbe, les ailes d'émission H_α des spicules restent visibles et peuvent se distinguer jusqu'à 2 Å du centre de la raie malgré le continuum photosphérique ([3]).

De 23 spicules visibles sur nos spectres le long d'un arc chromosphérique de 18°, les 13 plus intenses sont encore perceptibles par leurs ailes d'émission H_α à 3 000 km, 9 à 2000 km, 4 à 1000 km.

Ces apparences peuvent s'interpréter de la manière suivante : les spicules visibles dans la haute chromosphère conservent leur individualité dans la basse chromosphère, où leur opacité (et leur densité) augmente constamment; ils y sont noyés dans un milieu absorbant énergiquement H_α, mais dont la fonction-source est nettement inférieure à celle des spicules. Il semble donc que les spicules soient, au-dessous de 4 000 km, des éléments plus chauds que le milieu environnant, et n'occupant qu'une faible fraction de ce milieu.

Largeurs des profils spiculaires. — Les largeurs à mi-intensité des profils d'émission de H_α sur les spicules sont les suivantes :

Altitude (km)	>7 000	6–7 000	5–6 000	4–5 000
Demi-largeur (Å)......	1,08	1,20	1,30	1,57
Remarque	–	–	Saturation croissante	

Ces largeurs des raies varient beaucoup d'un spicule à l'autre. Mais le profil H_α d'un spicule donné à une demi-largeur constante au-dessus de 5 ou 6 000 km (puis croissante sous l'effet de la saturation aux altitudes plus basses).

Ces résultats contredisent nos données antérieures ([2]), mais sont en bon accord avec les mesures récentes d'Athay ([4]).

Dynamique des spicules. — Certains spicules ont une inclinaison suffisante pour que leur mouvement se manifeste par l'effet Doppler : la spectroscopie peut donc apporter des informations sur la dynamique de ces phénomènes, qui seraient inaccessibles autrement.

Nous avons constaté que, lorsqu'un spicule montre un effet Doppler important, celui-ci *croît rapidement avec l'altitude*, comme si le mouvement de matière correspondant était accéléré. Deux cas seulement ont permis des mesures assez précises : ils conduisent tous deux à des variations de la vitesse avec l'altitude remarquablement voisines, bien que différant d'un facteur constant lié aux inclinaisons différentes des deux jets sur la ligne de visée.

Les séries d'observations répétées toutes les minutes durant 5 mn, que nous avons obtenues montrent uniquement des spicules croissant ou décroissant de brillance avec un effet Doppler constant, sans qu'on trouve de cas où un renversement d'effet Doppler suggérerait une montée de matière suivie de retombée. Toutefois ces remarques reposent sur des documents encore très peu nombreux et nous ne les publions qu'à titre indicatif.

(1) R. MICHARD et G. LABORDE, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 8e série, 19, n° 5, 1955, p. 283.

(2) R. MICHARD, *Ann. Astrophys.*, 19, 1956, p. 1.

(3) G. LABORDE, R. MICHARD et R. SERVAJEAN, *Ann. Astrophys.*, 20, 1957, p. 209.

(4) R. G. ATHAY, *Ann. Astrophys.* (sous presse).

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *La méthode variationnelle pour les problèmes de transfert du rayonnement. Formation non cohérente d'une raie d'absorption dans le modèle Milne-Eddington.* Note (*) de M. **SUEO UENO**, présentée par M. André Danjon.

La méthode variationnelle de R. E. Marshak (1) pour la solution du problème de Milne a été un peu modifiée par V. Kourganoff (2) et Su-Shu Huang (3), indépendamment, de façon que les équations simultanées qui déterminent les paramètres dans la fonction d'essai soient linéaires. Ensuite, Su-Shu Huang (4) a appliqué sa méthode variationnelle au problème de la formation d'une raie d'absorption par diffusion cohérente dans le modèle Milne-Eddington (M.-E.).

Dans la présente Note, étendant sa méthode variationnelle à la diffusion non cohérente, nous obtenons une formule explicite simple pour le profil d'une raie d'absorption en diffusion non cohérente dans le modèle M.-E.

Tout d'abord, nous devons faire les hypothèses suivantes :

1° Les variations du coefficient d'absorption continue et de la fonction de Planck $B_\nu(\tau)$ dans l'intervalle (ν_1, ν_2) peuvent être négligées.

2° Le rapport η_ν du coefficient d'absorption d'une raie au coefficient d'absorption continue est indépendant de la profondeur.

3° La fonction de Planck est une fonction linéaire de la profondeur optique continue τ,

$$B_\nu(\tau) = b_0 + b_1\tau. \tag{1}$$

4° Le coefficient ε représentant la proportion de rayonnement thermique associée avec une raie d'absorption est indépendant à la fois de la fréquence et de la profondeur.

L'équation intégrale de Schwarzschild-Milne appropriée au cas présent s'écrit sous la forme modifiée suivante :

$$\mathfrak{J}_\nu(\tau) = (b_0 + b_1\tau) + \varpi_\nu G(\tau), \tag{2}$$

où $\mathfrak{J}_\nu(\tau)$ est la fonction-source, ϖ_ν est l'albedo pour la diffusion simple, et $G(\tau)$ est donné par

$$G(\tau) = -(b_0 + b_1\tau) + \Gamma_\tau\{b_0 + b_1\tau\} + (1-\varepsilon)\,\Theta_\tau\{G(\tau')\}. \tag{3}$$

Dans (3) les opérateurs intégraux linéaires Γ_τ et Θ_τ sont définis par

$$\left\{\begin{aligned}\Gamma_\tau\{f(\tau')\} &= \frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu'\int_0^\infty f(\tau')\,E_1\left(\frac{|\tau-\tau'|}{n_{\nu'}}\right)d\tau',\\ \Theta_\tau\{f(\tau')\} &= \frac{1}{2}\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\,d\nu'\int_0^\infty f(\tau')\,E_1\left(\frac{|\tau-\tau'|}{n_{\nu'}}\right)d\tau',\end{aligned}\right. \tag{4}$$

où $E_1(u)$ est la fonction intégroexponentielle d'ordre 1 définie pour la valeur positive de l'argument u et où

$$\varpi_\nu = (1-\varepsilon)\,\eta_\nu n_\nu, \qquad n_\nu = (1+\eta_\nu)^{-1}, \qquad \eta = \int_{\nu_1}^{\nu_2}\eta_\nu\,d\nu. \tag{5}$$

La fonctionnelle du résolvant appropriée au cas présent est ([4])

$$\mathfrak{L}(G) = \int_0^\infty G(\tau)\left\{G(\tau) - (1-\varepsilon)\,\Theta_\tau\{G(\tau')\}\right\}d\tau$$
$$\int_0^\infty G(\tau)\left\{b_1\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}} x'\,e^{-\frac{\tau}{x'}}\,dx'\right.$$
$$\left. b_0\int_{\nu_1}^{\nu_2}\frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\,d\nu'\int_0^{n_{\nu'}} e^{-\frac{\tau}{x'}}\,dx'\right\}d\tau. \tag{6}$$

où $x' = \mu' n_{\nu'}$.

D'une manière similaire au cas donné par Huang ([4]), nous écrivons une fonction simple d'essai sous la forme

$$G(\tau) = C\,e^{-m\tau}, \tag{7}$$

où C est le seul paramètre que nous devons déterminer et où m est la racine positive de l'équation

$$(8)\qquad \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\, d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1 - m^2 x'^2} = \frac{1}{1-\varepsilon}.$$

Alors, substituant (7) à (6) et posant $\partial\mathcal{F}/\partial C = 0$, nous obtenons la valeur de C en fonction de m.

Donc, insérant (7) dans (2), la transformation de Laplace de (2) concernant $1/x = 1/\mu n_\nu$ donne l'intensité émergeant sous la forme

$$(9)\qquad I_\nu(0, \mu) = b_0 + b_1 \mu n_\nu + \frac{\varpi_\nu b_0 K(m)}{1 + m\mu n_\nu},$$

où

$$(10)\qquad \begin{cases} K(m) = A_0(m) - \beta_0 A_1(m), \qquad \beta_0 = \dfrac{b_1}{b_0}, \\[2ex] A_0(m) = \displaystyle\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\, d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{\dfrac{x'\,dx'}{1+mx'}}{\dfrac{1}{2m}} \left\{ (1-\varepsilon) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\, d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1+mx'} - 1 \right\}^{-1}, \\[2ex] A_1(m) = \displaystyle\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}}{\eta n_{\nu'}}\, d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{\dfrac{x'^2\,dx'}{1+mx'}}{\dfrac{1}{2m}} \left\{ (1-\varepsilon) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\eta_{\nu'}^2}{\eta}\, d\nu' \int_0^{n_{\nu'}} \frac{dx'}{1+mx'} - 1 \right\}^{-1}. \end{cases}$$

Dans le fond continu, nous avons

$$(11)\qquad I_c(0, \mu) = b_0(1 + \beta_0 \mu).$$

Donc, nous avons pour l'intensité résiduelle dans une raie

$$(12)\qquad r_\nu(\mu) = \frac{I_\nu(0, \mu)}{I_c(0, \mu)} = \frac{1}{1+\beta_0\mu} \left\{ 1 + \beta_0 \mu n_\nu + \frac{\varpi_\nu K(m)}{1 - m\mu n_\nu} \right\}.$$

De même, une formule correspondant à l'intensité résiduelle dans un flux émergent peut être écrite sous la forme

$$(13)\qquad R_\nu(\mu) = \frac{F_\nu(0)}{F_c(0)} = \frac{6}{3 + 2\beta_0} \left[\frac{1}{2} + \frac{\beta_0 n_\nu}{3} + (1-\varepsilon)\,\eta_\nu \frac{K(m)}{m} \left\{ 1 - \frac{1}{mn_\nu} \log(1 + mn_\nu) \right\} \right].$$

Les équations (12) et (13) donnent deux expressions analytiques simples pour une raie d'absorption en diffusion non cohérente dans le modèle M.-E.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) R. E. Marshak, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 688; B. Davison, *Phys. Rev.*, **71**, 1947, p. 694; J. Le Caine, *Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 564.

(2) V. Kourganoff, *Ann. d'Ap.*, **12**, 1949, p. 169.

(3) Su Shu Huang, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 50.

(4) Su Shu Huang, *Ap. J.*, **117**, 1953, p. 215.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un demi-plan parfaitement conducteur.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de montrer que la solution de Sommerfeld ([1]) satisfait à la condition aux arêtes, énoncée par M. Meixner, dont j'ai parlé dans une Note antérieure ([2]). M. Rice ([3]) retrouve le résultat de Sommerfeld en déterminant, par le calcul, la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un cylindre parabolique, dont il fait tendre ensuite le paramètre vers zéro. La direction de propagation de l'onde est normale à l'arête et son angle d'incidence est $(\pi/2)-\theta$. Considérons un point $M(r, \varphi)$, r étant la distance à l'arête et φ, son angle polaire, tel que $\varphi=-\pi/2$ sur la face non éclairée, $\varphi=+3\pi/2$ sur l'autre.

M. Rice distingue deux cas :

A. Le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'arête. Le champ électrique total est exprimé par

$$\text{(1)}\qquad E=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}\left\{e^{-ir\cos\varphi}\int_{-\infty}^{\sqrt{2r}\sin\frac{\varphi}{2}}e^{-it^2}\,dt-e^{ir\cos\varphi}\int_{\sqrt{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}\,dt\right\}$$

(éq. 2.1, p. 420)

valable pour $\theta=0$, soit sans l'incidence normale.

La densité superficielle de courant J, parallèle à l'arête, est donnée par

$$\text{(2)}\qquad \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\,J=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,e^{-i\frac{\pi}{4}}\,r^{-\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta}{2}\left\{e^{ir}-2i\sqrt{2}\sin\frac{\theta}{2}\,e^{-ir\cos\theta}\left(\pm r^{-\frac{1}{2}}\right)\int_{\pm\sqrt{2r}\sin\frac{\theta}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}\,dt\right\},$$

(éq. 6.6., p. 453),

en écrivant r au lieu de $kr=2\pi r/\lambda$, le signe $+$ correspondant à l'ombre, le signe $-$ à la partie éclairée.

B. Le champ magnétique de l'onde incidente est parallèle à l'arête. Le champ magnétique total est

$$\text{(3)}\qquad \mathcal{H}=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}\left\{e^{-ir\cos\varphi}\int_{-\infty}^{\sqrt{2r}\sin\frac{\varphi}{2}}e^{-it^2}\,dt+e^{ir\cos\varphi}\int_{\sqrt{2r}\cos\frac{\varphi}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}\,dt\right\}$$

(éq. 2.2, p. 420), pour $\theta=0$,

et la densité superficielle de courant, normale à l'arête :

$$\text{(4)}\qquad J_\rho=2\pi^{-\frac{1}{2}}e^{i\frac{\pi}{4}}e^{-ir\cos\theta}\int_{\sqrt{2r}\sin\frac{\theta}{2}}^{+\infty}e^{-it^2}\,dt \qquad \text{(éq. 6.22, p. 457)},$$

avec le signe + pour la partie dans l'ombre, le signe — pour la partie éclairée, le sens positif de J_ρ étant celui qui se rapproche de l'arête sur la face éclairée, celui qui s'en éloigne dans l'autre. On remarque que J_ρ demeure fini au voisinage de l'arête, contrairement au premier cas. Il est facile de calculer le champ $\mathcal{H}$ dans le premier cas, le champ E dans le second, en écrivant les équations de Maxwell en coordonnées curvilignes orthogonales ([4]). On trouve facilement, pour le premier cas :

$$(5)\qquad -i\omega\mu_0\mu\mathcal{H}_r = \frac{1}{r}\frac{\partial E}{\partial \varphi}, \qquad i\omega\mu_0\mu\mathcal{H}_\varphi = \frac{\partial E}{\partial r}.$$

A des facteurs constants près, les parties principales de $\mathcal{H}_r$ et de $\mathcal{H}_\varphi$, lorsque r tend vers zéro, sont :

$$(6)\qquad \mathcal{H}_r = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}-\frac{\pi}{4}\right), \qquad \mathcal{H}_\varphi = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}+\frac{\pi}{4}\right);$$

on voit que, pour $\varphi = -\pi/2$, (face sombre), et $\varphi = +3\pi/2$, (face éclairée), $\mathcal{H}_\varphi = 0$; le champ magnétique est tangent en ces points à la surface. Donc, sur la surface et le long de l'arête, $\mathcal{H}_n = 0$; la composante normale du champ magnétique est nulle en tous ces points. Le champ magnétique varie d'ailleurs en $r^{-1/2}$ comme le courant, puisque nous avons $\mathcal{H} = J$ en système Giorgi.

Dans le deuxième cas, nous appliquons les relations :

$$(7)\qquad i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_r = \frac{1}{r}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varphi}, \qquad i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_\varphi = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r},$$

et nous trouvons la valeur principale du champ électrique, à des facteurs constants près, pour $r \to 0$,

$$(8)\qquad E_r = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}+\frac{\pi}{4}\right), \qquad E_\varphi = r^{-\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\varphi}{2}-\frac{\pi}{4}\right);$$

pour $\varphi = -\pi/2$ (face sombre), et $\varphi = +3\pi/2$, (face éclairée), nous avons $E_r = 0$; donc, la composante tangentielle du champ électrique total est bien nulle sur la surface et le long de l'arête; d'ailleurs, $E_\varphi(\pi/2) = 0$.

Dans le deuxième cas, la densité superficielle de courant demeure finie, tandis que le champ électrique devient infini. En effet, nous citons, pour le courant J_ρ, l'équation de continuité $i\omega\rho = -\partial J_\rho/\partial r$, ρ étant la densité superficielle de charge électrique; d'après l'expression (4), on voit qu'au voisinage de l'arête, ρ varie comme $r^{-1/2}\sin\theta/2$. Il en est de même du champ électrique total.

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) *Math. Ann.*, 47, 1896, p. 317; FRANK et VON MISES; *Die Differential-und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, 2e éd., 1935, réimprimé en 1943, p. 808-856.

([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324

([3]) S. O. RICE, *Bell Syst. Techn. J.*, 33, n° 2, mars 1954, p. 417-504.

([4]) L. DE BROGLIE, *Problèmes de propagations guidées d'ondes électromagnétiques*, 2e éd., 1951, p. 8.

ACOUSTIQUE. — *Étude théorique et expérimentale du rôle phonatoire de la cavité pharyngo-buccale assimilée à un pavillon. Voyelles chantées non nasalisées.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, transmise par M. Jean Cabannes.

La cavité pharyngo-buccale, pendant la phonation, présente une fréquence de coupure et, aux grandes intensités, fait naître d'importantes distorsions de fréquences. Son fonctionnement est donc justiciable de la théorie de la propagation acoustique dans les pavillons, d'Yves Rocard, à partir de l'équation générale de laquelle diverses approximations peuvent être poussées.

1. Commencée en octobre 1956, l'étude expérimentale du fonctionnement phonatoire de la cavité pharyngo-buccale assimilée à un pavillon nous a déjà conduit (1) à lui accorder, dans le cas des voyelles tenues non nasalisées, la possession d'une sorte de *fréquence de coupure* dans la bande 2 300-2 500 cycles. Ce pavillon n'exerce notamment de distorsion d'amplitude sensible que sur les harmoniques de la fourniture laryngée inférieurs à cette fréquence.

2. Les résultats expérimentaux nouveaux suivant sont apparus :

a. En voix chantée, c'est-à-dire de *fréquence tenue*, le spectre vocalique terminal ne contient jamais que des harmoniques du fondamental. La théorie vocalique de Hermann, dite des *formants*, est donc à rejeter. Si des composants non harmoniques *semblent* exister dans les spectres vocaliques parlés, c'est que, en voix parlée, la fréquence du fondamental est toujours *fluctuante* (variations instantanées, d'une période à l'autre).

b. Dès que l'intensité d'émission atteint 70 dB (et parfois moins), le pavillon pharyngo-buccal crée des *distorsions de fréquences*, particulièrement nettes pour les harmoniques compris dans les zones formantiques (inférieures à la fréquence de coupure).

Il en résulte que, déjà à cette intensité, la fiction d'ondes d'amplitudes infiniment petites ne peut plus être acceptée. Elle l'est d'autant moins que, dans le chant théâtral, les intensités produites par certains sujets atteignent 120, 125 et même 130 dB à 1 m de la bouche (avec forte directivité). Il s'ensuit notamment que la théorie vocalique de Helmholtz, dite de la *résonance*, n'est valable que dans les limites d'une double condition : 1° pour des intensités *faibles* (inférieures à 60 dB environ), et 2° pour les harmoniques de la fourniture laryngée *inférieurs à la fréquence de coupure du pavillon*.

3. Dans le cas général, c'est-à-dire lorsque la fourniture laryngée contient des harmoniques supérieurs à la fréquence de coupure ou bien possède une intensité supérieure à 60 dB, l'étude du fonctionnement phonatoire du pavillon pharyngo-buccal doit nécessairement tenir compte : 1° d'une *propagation* à l'intérieur du pavillon, et 2° d'ondes d'*amplitudes finies*. On est conduit, dans

ces conditions, à lui appliquer l'équation générale de Rocard ([2]) :

$$\frac{1}{c^2}\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right]^{\gamma}\left[1+\frac{\partial y}{\partial x}\right]^{\gamma+1}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right]\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+\left[1+\frac{\partial y}{\partial x}\right]\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{S(x+y)}{S(x)}\right],$$

où $S(x)$ est la section d'abscisse x du pavillon, γ le rapport des chaleurs spécifiques, c la vitesse du son, et y l'amplitude vibratoire (nullement supposée petite).

L'emploi de cette équation peut être développé par approximations successives dans diverses directions à l'aide d'un paramètre auxiliaire α arbitrairement petit :

1° Soit en partant des simplifications offertes par une section à croissance exponentielle en posant

$$S(x)=S_0\,e^{mx}+\alpha\Phi(x).$$

2° Soit en partant d'une section cylindrique (tuyau) et en posant

$$S(x)=A+\alpha\sum_i a_i\sin(\omega_i x+\varphi_i).$$

Dans ce dernier cas, l'utilisation de trois termes en $\sin(\omega_i x+\varphi_i)$ offre déjà une bonne représentation de la section du pavillon.

4. Si l'on se borne aux amplitudes infiniment petites, c'est-à-dire aux intensités faibles, les approximations peuvent se développer à partir de l'équation réduite donnée par Lord Rayleigh, et dite de Webster :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\frac{d^2 y}{dx^2}+\frac{\partial}{\partial x}\left[y\frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial x}\right].$$

On peut alors profiter diversement de la forme particulière du coefficient $(1/S)(\partial S/\partial x)$: *a.* soit en partant du tuyau $S=\text{Cte}$, comme l'a fait Meyer-Eppler ([3]) ; *b.* soit en partant du pavillon exponentiel ; *c.* soit en partant de la section $S(x)=x$ qui introduit initialement la fonction J_0 de Bessel.

5. Si, dans l'équation de Rocard, on ne néglige que les termes d'ordres supérieurs au second en ce qui concerne les amplitudes, on aboutit à l'équation réduite :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+\frac{\partial}{\partial x}\left[y\frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{S}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{y^2}{2}\frac{\partial S}{\partial x}\right]\right\},$$

dans laquelle nous avons mis en évidence l'approximation précédente de Webster. On remarquera que cette *troisième réduite* de l'équation de Rocard a cessé d'être *linéaire*, alors que les deux premières l'étaient (équation des ondes planes d'amplitudes infiniment petites et équation de Webster).

En fait, les approximations ci-dessus (§ 3, 4 et 5) reviennent à développer l'équation générale de Rocard en fonction de *deux* paramètres *petits* : l'un, α, relatif au *profil* du pavillon ; l'autre, y, étant l'*amplitude* des ondes qui s'y propagent.

6. L'étude des conditions d'une séparation éventuelle des variables, c'est-à-dire de l'existence de solutions stationnaires de la forme

$$y = \varphi(x)\,\Psi(t),$$

conduit, dans les cas où ces solutions ne peuvent être représentées par la superposition de deux ondes se propageant en sens inverses, aux conditions d'existence des *phénomènes de coupure*.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) R. Husson et L. Pimonow, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1261.

(2) Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*, Masson, Paris, 2e éd., 1949, p. 363-414.

(3) W. Meyer-Eppler et G. Ungeheuer, *Z. Phonetik allg. Sprachwiss.*, **10**, n° 3, 1958, p. 245-257.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conductivité électrique du soufre sous l'action d'une onde de choc*. Note (*) de Mlle **Suzanne Joigneau** et M. **Jacques Thouvenin**, présentée par M. Francis Perrin.

1. Alder et Christian (1) ont mis en évidence une augmentation considérable de la conductivité électrique de certains cristaux ioniques ou moléculaires, l'iode et le phosphore rouge en particulier, lorsque ces isolants sont soumis, par l'action d'un explosif puissant, à des ondes de choc intenses. Ils émettent l'hypothèse que ces cristaux subissent, passé un certain seuil de pression, une transition à l'état métallique qui les rend conducteurs.

Sans avoir eu connaissance de cet article, nous avons entrepris un travail analogue sur le soufre et avons analysé, en fonction de la pression à laquelle était soumis le cristal, les variations de sa résistance électrique. Nous avons effectivement observé l'état métallique du soufre, mais cet état se traduit par une conductivité qui diminue considérablement avec la pression. Le métal-soufre jouirait donc de propriétés électriques fondamentalement différentes de celles des métaux usuels. Nous émettons l'hypothèse que les sauts d'électrons dans la bande de conductance sont liés statistiquement à la pression, plutôt qu'à la température. Sans préjuger de l'état physique du soufre dans l'onde de choc, nous pensons, qu'étant donné l'énorme pression, il reste dans un état cristallin. Dans ces conditions, sa température, telle que nous pouvons la déduire d'une équation d'état, reste d'un ordre de grandeur usuel (500°K pour $p = 50\,000$ atm).

2. *Dispositif expérimental.* — Le soufre se présente sous forme d'un cylindre de 55 mm de long et de 30 mm de diamètre, dans lequel sont plongées deux tiges de laiton, parallèlement à l'axe de la cartouche (*fig.* 1). Le moulage a lieu sous vide pour éviter la formation de bulles d'air occluses. Le cylindre de

soufre est collé en bout d'une cartouche d'explosif de même diamètre. L'extrémité des tiges de laiton se trouve à 10 mm de l'interface explosif-soufre. Le montage électrique est representé sur la figure 1. La résistance instantanée qui apparaît entre les électrodes A et B est mesurée par la quantité $\rho = R(V_2/V_1)$. Les tensions $V_1(t)$ et $V_2(t)$ sont enregistrées chacune sur un oscillographe rapide. Un contact formé de deux fils juxtaposés, court-circuité par le passage de la détonation, sert à déclencher les balayages des deux oscillographes. Le condensateur électrochimique C, de 100 μF, préalablement chargé sous une centaines de volts, fournit le courant nécessaire à la mesure.

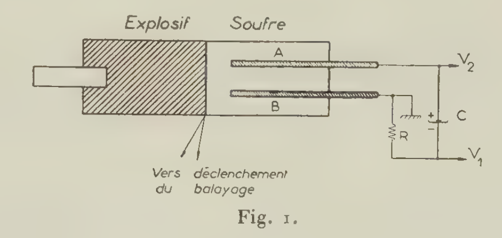


Fig. 1.

Six expériences ont été faites avec des valeurs de R allant de 3 à 100 Ω.

L'expérience montre alors que tout se passe comme si une zone conductrice, de longueur petite devant les autres dimensions, se déplaçait le long des électrodes, établissant entre elles, une résistance ρ augmentant au cours du temps. Il est normal qu'il en soit ainsi, puisque l'onde de choc s'affaiblit au cours de la traversée du milieu inerte que constitue le soufre, entraînant la décroissance des grandeurs physiques (pression, température) qui ont provoqué l'apparition de la conductivité électrique.

Plus précisément, dans l'intervalle de temps où les mesures sont assez précises, c'est-à-dire où

$$0,1 < \frac{V_2(t)}{V_1(t)} < 10,$$

la quantité $\log \rho/R = \log V_2/V_1$ est une fonction linéaire du temps (*fig.* 2).

Si R varie de 3 à 100 Ω, la pente de la droite obtenue reste constante et égale à $1/\tau$, avec

$$\tau = 1,00 \pm 0,05 \ \mu s.$$

Par conséquent, dans une gamme s'étendant de 0,3 à 1000 Ω, les variations de ρ au cours du temps obéissent à la loi empirique

$$\log \rho = a + \frac{t - t_1}{\tau}, \tag{1}$$

t_1, dont la valeur sera précisée plus loin, représente l'instant où le front de l'onde de choc atteint les électrodes. La valeur de a est -2 ± 1.

3. *Relation avec les grandeurs de choc.* — La loi de propagation de l'onde

de choc dans le soufre a été évaluée graphiquement par la méthode des caractéristiques, compte tenu des dimensions et des propriétés thermochimiques de l'explosif utilisé. Les équations du choc jointes à l'équation d'état de Pack, Evans et James établie à partir des résultats expérimentaux de Bridgman ([2]), permettent de calculer la température et la pression correspondant à une vitesse D.

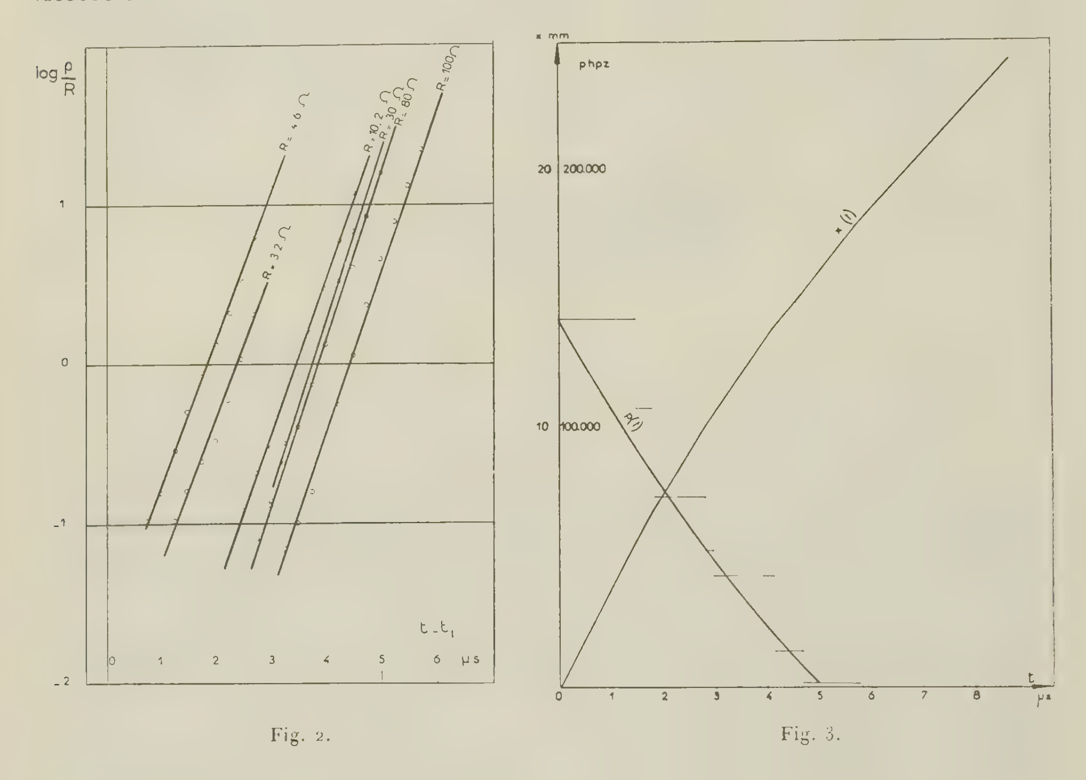


Fig. 2. Fig. 3.

Le graphique D(t) conduit alors à un graphique $p(t)$ où, à une pression de choc donnée p, correspond un intervalle de temps. La courbe réelle $p(t)$ doit traverser ces intervalles en partant du point $t = 0$, $p = 142\,000$ hpz (*fig.* 3). Ce temps $t = 0$ est l'instant où l'onde de choc pénètre dans l'échantillon de soufre. A l'instant t_1, elle a parcouru 10 mm et se présente devant les électrodes. A partir du graphique $x(t)$, on détermine $t_1 = 2,8$ μs. La loi linéaire proposée en (1) pour les variations de ρ entre 0,3 et 1000 Ω peut ne plus être valable si l'on s'écarte de cet intervalle. Il est ainsi probable que, pour des pressions très élevées, ρ tende vers une valeur minimum, peu dépendante des variations de pression (état métallique pur) : entre cette valeur et 0,3 Ω, la constante τ évoluera entre l'infini et 1 μs. Du côté des grandes valeurs de ρ, il doit être possible de mettre en évidence une discontinuité dans la variation de ρ, si effectivement un seuil de pression est nécessaire pour observer l'état quasi métallique. Dans l'état actuel de nos mesures, ce seuil n'a pas été observé pour des pressions supérieures à 1 000 atm.

Enfin un travail plus précis doit tenir compte de la forme de l'onde de pression, de son étalement au cours du temps, et de la sommation des conductances élémentaires qui résulteraient de cet étalement. Le facteur géométrique qui permettrait de passer de la résistance mesurée à la résistivité doit aussi être déterminé.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) B. J. Alder et R. H. Christian, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 550.

(2) Bridgman, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 235, 273 et 342.

MAGNÉTISME. — *Réalisation d'une balance de translation pour la mesure des susceptibilités magnétiques à basse température.* Note (*) de M. **Joseph Cohen**, transmise par M. Louis Néel.

L'appareil le plus précis pour la mesure des susceptibilités paramagnétiques reste la balance de translation sous la forme finalement donnée par P. Weiss et R. Forrer. La fidélité et la stabilité de cet appareil sont remarquables mais dans certaines applications il manque parfois de sensibilité. Pour l'augmenter il faudrait diminuer la masse du pendule, mais c'est une opération difficile à réaliser, en raison de sa disposition en porte à faux. De plus, les dimensions et les dispositions générales de l'équipage sont telles qu'il est très difficile de le disposer en atmosphère contrôlée, soit pour éviter l'oxydation, soit en opérant à pression réduite, pour diminuer les courants de convection susceptibles de diminuer la sensibilité. Enfin, l'adaptation de cette balance aux très basses températures soulève quelques difficultés.

Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons cherché à réaliser une balance de forme aussi compacte que possible. Pour cela l'équipage mobile a été constitué d'un triangle équilatéral horizontal entretoisé avec une tige verticale T (*fig.* 1) de 70 cm en constantan. Cette tige passe par le centre du triangle. Le triangle est suspendu à la manière habituelle au moyen de cinq fils de suspension de 40 cm de longueur qui réduisent à un seul mouvement de translation horizontal les six degrés de liberté de l'équipage. La masse de l'équipage mobile ne dépasse pas 10 g et peut descendre jusqu'à 1,5 g.

L'échantillon à étudier est placé à la partie inférieure de la tige T, dans le champ non uniforme de l'électro-aimant, à l'intérieur du vase à hélium, au voisinage d'un thermomètre à résistance de platine. La force subie par l'échantillon dans le champ est équilibrée par un système électromagnétique. La position d'équilibre de l'équipage est repérée à l'aide d'un condensateur plan dont l'une des armatures est fixe et l'autre solidaire de l'équi-

page mobile. Le condensateur forme l'une des branches d'un pont de Sauty : le déplacement de l'équipage déséquilibre ce pont.

Une platine mobile et un dispositif de réglage fin de la longueur des fils permet de centrer la balance.

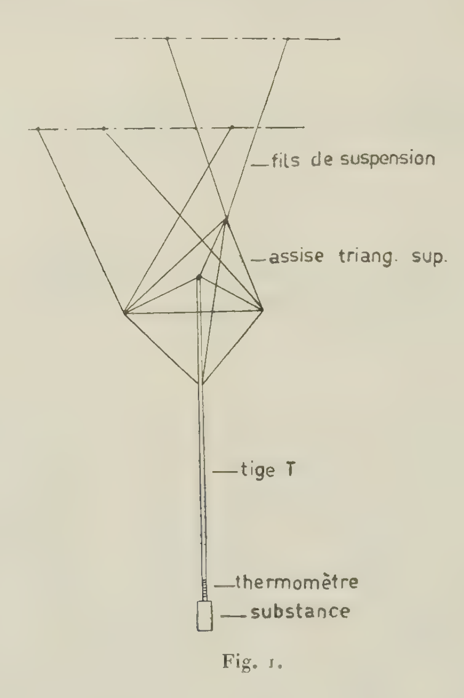


Fig. 1.

Une cloche en acier inoxydable coiffe l'ensemble et permet d'opérer en atmosphère contrôlée. Enfin, un tube à double paroi et à vide réglable isole la substance du tube réfrigérant et permet de faire varier la température de la substance d'une manière continue.

Compte tenu des données précédentes, un calcul simple montre qu'on doit atteindre avec la suspension légère de 1,5 g une sensibilité de 5.10^{-11}u.é.m. La susceptibilité spécifique de l'eau est de 7.10^{-7}u.é.m. et du mercure de $1,6.10^{-7}$. On doit donc obtenir une précision du millième sur la mesure du diamagnétisme d'un gramme d'eau ou de mercure.

A titre de contrôle, nous avons mesuré la susceptibilité de différentes substances. Des résultats concordants ont été obtenus pour le palladium, le chrome, l'alun de chrome, le mercure, l'eau. Ces résultats permettent de déterminer la constante d'attraction de l'appareil.

L'alun de chrome qui suit presque rigoureusement une loi de Curie permet d'effectuer l'étalonnage du thermomètre à résistance de platine entre 20 et 273° K. Au-dessous de 20° K la température est repérée à l'aide de la mesure de la tension de vapeur de l'hydrogène liquide ou de l'hélium liquide.

Pour vérifier la sensibilité de la balance et l'étalonnage du thermomètre à résistance de platine, nous avons mesuré la variation du diamagnétisme d'un gramme de mercure au voisinage de son point de fusion.

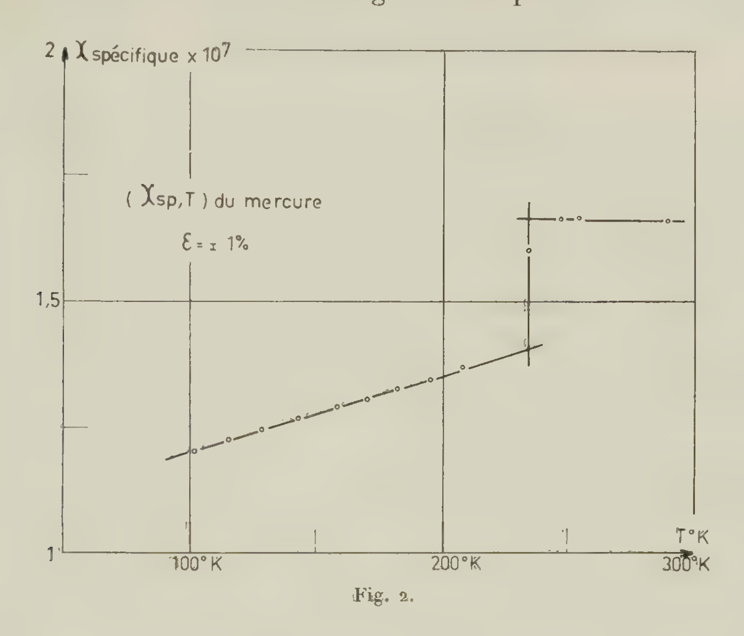


Fig. 2.

Les mesures reportées dans le tableau ci-joint ont été effectuées sur un gramme de mercure et avec la suspension lourde de 10 g. Les fluctuations des mesures sont bien de l'ordre de grandeur du millième.

T° K.	χ spécifique $\times 10^9$ du mercure.	T° K.	χ spécifique $\times 10^9$ du mercure.
101,5	120,64	195,5	134,45
115	122,74	208,5	136,8
128,5	125,01	234,5	160,16
142,5	126,75	247,5	166,58
158,5	129,15	254	166,70
170	130,57	290	166,02
187,5	132,61		

Des mesures thermomagnétiques entre 1,7 et 273° K ont porté sur des gallates de praséodyme, de néodyme et d'ytterbium. On retrouve à quelques pour-cent la valeur du moment théorique au voisinage de la température ordinaire. Conformément aux prévisions théoriques développées par Ayant on observe à basse température un changement du moment effectif. L'écart entre le moment calculé et le moment expérimental n'excède pas 5 %.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *La « quatrième condition de réflexion » d'ondes électromagnétique dans un plasma.* Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Kurt Suchy**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'introduction d'un terme généralement négligé relatif à l'équation de Boltzmann modifie l'expression de l'indice utilisé habituellement en théorie magnéto-ionique.

La formule de dispersion d'une onde électromagnétique dans un plasma sous l'influence d'un champ magnétique constant a été obtenue d'abord, abstraction faite du mouvement thermique des particules. La formule originale d'Appleton ([1]) contient un terme dû à la polarisation du milieu, ce qui n'est pas justifié dans le cas d'un plasma où la distribution des charges est aléatoire. La formule appliquable au plasma a été donnée par Lassen ([2]). D'après cette formule il n'existe qu'une seule condition d'annulation de l'indice correspondant au rayon ordinaire désigné par le symbole o. Par contre pour le rayon extraordinaire on trouve deux conditions désignées par x et z. (Dans l'hypothèse d'une fréquence supérieure à la gyrofréquence.) Entre ces deux zéros relatifs au rayon extraordinaire se trouve un pôle de l'indice.

Il est bien connu qu'une onde électromagnétique ayant sa source dans l'espace extérieur est réfléchie par le plasma au niveau où l'indice devient nul (dans le cas où les chocs sont négligeables). Si en raison des chocs, un indice complexe doit être utilisé, les points d'annulation dans le plan complexe de $\tilde{X} = \omega_e^2/\omega^2/[1 + i(\nu/\omega)]$ sont donnés par

$$\tilde{X}_0 = 1\,; \qquad \tilde{X}_x = 1 - \tilde{Y}\,; \qquad \tilde{X}_z = 1 + \tilde{Y}\,;$$

ω, pulsation de l'onde; ω_e du plasma; ν, nombre de chocs; ω_H, gyropulsation; $\tilde{Y} = \omega_H/\omega\,[1 + i(\nu/\omega)]$. Dans ce cas, le point d'annulation n'est pas atteint directement sur le parcours effectif de l'onde. Toutefois si le voisinage immédiat d'un de ces points est atteint, l'onde est réfléchie (avec une certaine atténuation). Pour la plupart des observations la condition x contrôle la réflexion du rayon extraordinaire, la condition z ne pouvant jouer que dans certaines conditions particulières.

Le pôle de l'indice est considéré par Mitra ([3]) comme une « quatrième condition de réflexion » tandis que Budden ([4]) arrive à la condition qu'il y a atténuation totale de l'onde, même si le nombre de chocs est nul. Ainsi l'existence de ce pôle pose un problème qui n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante.

Or par un raisonnement assez différent, utilisant un modèle hydrodynamique du plasma, Larenz ([5]) a obtenu une équation de dispersion différente. Dans son équation le pôle de l'indice n'existe pas, du reste le comportement est sen-

siblement inchangé. Au voisinage de l'ancien pôle existe un couplage avec un troisième type d'onde désigné par Larenz sous le terme d'onde « acoustique » (à savoir longitudinale) du gaz électronique. Suivant l'analyse de Piddington ([6]) un résultat analogue peut être obtenu à partir de la théorie macroscopique de V. A. Bailey ([7]).

Afin de donner entièrement satisfaction, la théorie devait tenir compte du mouvement thermique. Une telle théorie ayant pour point de départ l'équation de Boltzmann a été développée par Davydov ([8]) d'une part, Jancel et Kahan ([9]) d'autre part. Introduisant des approximations qui paraissent assez légitimes les deux écoles retrouvent sensiblement l'ancienne formule de dispersion. Or nous avons reconsidéré les simplifications qui sont faites au cours de ces calculs. Nous y trouvons un terme pouvant être négligé partout sauf à proximité du pôle de l'indice (au voisinage de $\tilde{X} = 1$). L'inclusion dans les calculs de *ce terme* peut donner une nouvelle justification de la formule de Larenz. Le problème du pôle de l'indice est donc résolu, l'indice reste fini.

L'équation de Boltzmann décrit la variation totale, df/dt de la fonction de distribution dans l'espace de phase, $f(r, v, t)$, par l'action des chocs entre différentes particules. Pour un certaine sorte de particules nous pouvons écrire :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt}\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial f}{\partial t} + v \operatorname{grad} f.$$

Nous avons $v \operatorname{grad} f \ll \partial f/\partial t$ ce qui est justifié si la vitesse des électrons, v, reste petite devant la vitesse de phase de l'onde. Ceci n'est plus vrai pour des valeurs élevées de l'indice, n. Pour cette raison nous devions tenir compte du deuxième terme au voisinage du pôle de n.

Tenant compte de ce terme nous avons utilisé le procédé dû à Foersterling ([10]); nous obtenons pour le courant le système des trois équations linéaires dont le déterminant doit s'annuler. Comme d'habitude dans cette de résolution n^2 est l'inconnue, on a ainsi la formule de dispersion. En raison du terme auparavant négligé il y apparaît maintenant un terme additif à la place (1,1) du déterminant qui s'écrit $\tau = (5/3)\, kT/mc^2 = 2{,}81 . 10^{-10}\, T/{}^\circ\mathrm{K}$; il est proportionnel au rapport de l'énergie cinétique moyenne et de l'énergie de repos. C'est donc un terme d'aspect relativiste qui toutefois n'est plus négligeable pour les valeurs très élevées de l'indice n. C'est ce terme qui limite n au voisinage du pôle de l'ancienne formule.

Un terme pareil a été déduit par les raisonnements macroscopiques cités. En ce qui concerne le coefficient numérique notre raisonnement pour le cas microscopique justifie d'ailleurs le résultat de Larenz ([5]) qui suppose que les conditions adiabatiques sont réalisées alors que Bailey-Piddington ([6]), ([7]) adoptant l'hypothèse d'isothermie obtiennent un coefficient différent (1 au lieu de 5/3).

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Proc. Roy. Soc. London*, 37, 1925, p. 22; *J. Inst. Électr. Engrs.*, 71, 1932, p. 642.

(2) *El. Nachr. Techn.*, 4, 1927, p. 324.

(3) *The upper atmosphere*, Calcutta, 1947.

(4) *The physics of the ionosphere*, London, 1955, p. 320.

(5) *Naturwiss.*, 40, 1953, 527; *Naturforschung*, 10*a*, 1955, p. 761.

(6) *Phil. Mag.*, 46, 1955), p. 1037.

(7) *Austr. J. Sc. Res.*, *A* 1, 1948, p. 351.

(8) *J. Exper.*, *Théor. Phys.* (*U. R. S. S.*), 7, 1937, p. 1069-1089.

(9) *Comptes rendus*, 236, 1953, 788, p. 1478 et 2045.

(10) *Hochfrequenztechn. u. El. Ak.*, 59, 1942, p. 10.

(*) Séance du 9 juin 1958.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur la stucture lamellaire de l'eutectique* Al/Cu *à l'état de film mince observée en microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Noboru Takahashi** et **Kan-ichi Ashinuma**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a trouvé une structure lamellaire bien nette de l'eutectique 33 % Cu/67 % Al (en poids), par observation directe au microscope électronique par transmission. La transformation due au chauffage a été aussi observée.

La préparation des films métalliques minces est indispensable à l'observation directe au microscope électronique par transmission, en métallurgie. Parmi les méthodes d'amincissement réalisées jusqu'à présent la dissolution électrolytique ne serait pas commode dans le cas de l'eutectique : il est en effet très difficile de dissoudre uniformément deux sortes de lamelles de différentes phases de façon que toutes les deux soient également minces et transparentes pour des électrons. La méthode de fusion (1) permet d'effectuer ces expériences en montrant la structure lamellaire caractéristique de l'eutectique. La structure de l'eutectique 38 % Pb/62 % Sn (en poids) a été déjà examinée ainsi (2); mais on ne sait pas si cette méthode permet d'obtenir dans chaque cas cette sorte de structure, pour d'autres eutectiques également, et si l'image en microscopie électronique a une netteté comparable à celle obtenue par empreinte. L'origine du contraste de l'image est encore assez mal élucidée.

La présente expérience faite sur 33 % Cu/67 % Al nous a permis de confirmer que la méthode de fusion est applicable aussi à cet eutectique en nous donnant des images nettes et des diagrammes de diffraction.

Les échantillons ont été préparés dans un four électrique sous vide à partir des quantités mesurées de Cu et Al très purs correspondant à cet eutectique. Les films minces étaient obtenus de la manière qui a déjà

été décrite [2]. Ainsi, on a toujours trouvé une structure lamellaire pour tous les échantillons examinés, ce qui montre que la proportion des composantes des alliages reste invariable tant à l'état de film mince qu'à l'état massif.



Fig. 1. — Micrographie électronique par transmission de l'eutectique 33 % Cu/67 % Al. (G × 4 670.)

Le contraste des images dans cet alliage est plus grand que celui dans l'eutectique Pb/Sn. La figure 1 en montre un exemple. Il est assez rare qu'on obtienne une belle image en même temps qu'un beau diagramme de microdiffraction, celui-ci dépend de l'orientation cristallographique des lamelles par rapport à la surface du film, donc à la direction du faisceau d'électrons et de la différence entre les mailles cristallographiques correspondant aux deux phases. Dans le cas présent on a toujours observé



Fig. 2 *a*. — Même eutectique que dans la figure 1. (G × 6 330.)

beaucoup de taches de diffraction dues à la phase $\theta(Cu\,Al_2)$ et très peu de taches dues à la phase $\varkappa$(Al + très peu de Cu). Ces taches nous montrent que toutes les lamelles appartenant à une phase ont une orientation commune à l'intérieur de la colonie. La détermination de l'orientation relative entre les deux sortes de lamelles correspondant à chaque phase

serait possible comme dans le cas de l'eutectique Pb/Sn, mais à cause du petit nombre des taches dues à la phase $\varkappa$, on n'a pu déterminer qu'une seule direction cristallographique $[310]_{\theta} \| [100]_{\varkappa}$.

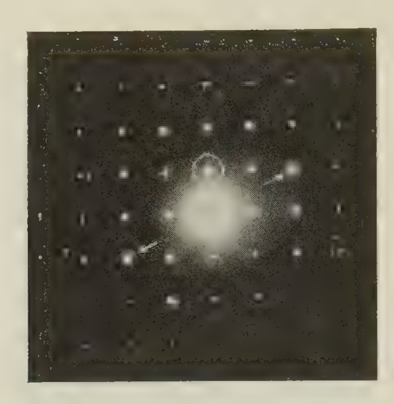


Fig. 2 *b*. — Diagramme de microdiffraction correspondant à la figure 2 *a*. Les taches disposées aux sommets des carrés sont dues à la phase θ. Les plans (001) sont à la surface du film. Les taches indiquées par les flèches correspondent à la phase $\varkappa$.

La largeur moyenne des lamelles est variable selon les conditions de préparation, et l'orientation des lamelles par rapport à la surface du film; elle est de l'ordre d'un dixième de micron.

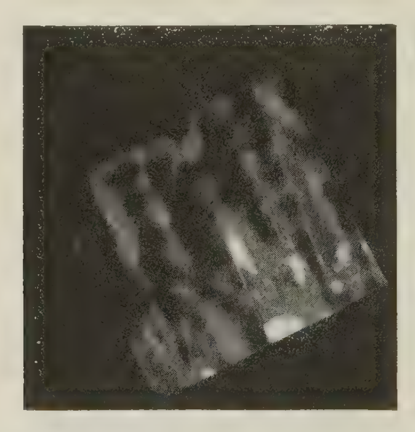


Fig. 2 *c*. — Micrographie électronique à champ noir correspondant à la tache entourée d'un cercle dans la figure 2 *b*.

Il est intéressant de confirmer expérimentalement quelle est la phase qui donne les lamelles apparaissant plus noires que les autres en microscopie électronique. Il est facile de distinguer cela en profitant de l'image à champ noir. La figure 2 montre une série de photographies qui indiquent clairement que les taches de diffraction dues à la phase θ correspondent aux lamelles noires.

En chauffant les échantillons à l'intérieur du microscope on peut observer la transformation thermique de l'eutectique. Comme dans le cas de l'eutectique Pb/Sn, chaque lamelle commence à se déplacer pendant le chauffage et des plages plus grandes se forment par combinaison de plusieurs lamelles. Ce déplacement a lieu à température beaucoup plus basse (par exemple, 415° C) que celle de formation de l'eutectique (548° C) et finalement on ne peut plus distinguer des lamelles, jusqu'à ce que la fusion suivie de l'évaporation ait lieu.

Pendant le déplacement des lamelles, on observe les mêmes taches de diffraction qu'au début, ce qui montre que l'orientation cristallographique relative des deux sortes de lamelles ne change pas malgré leur déplacement.

Le contraste de l'image est celui du film cristallin supporté par un film d'alumine qui est souvent amorphe. Il faut tenir compte de deux sortes de cristaux métalliques; l'une contient, en général, un plus grand nombre d'atomes de grand pouvoir de diffusion pour les électrons que l'autre et sa maille cristallographique est plus compliquée, ce qui produit beaucoup de taches de diffraction. Ces deux facteurs n'interviennent pas toujours dans la même lamelle; mais, dans le cas présent, ils ont des effets concordants. D'après les résultats obtenus jusqu'ici, la lamelle qui contient un grand nombre d'atomes de grand pouvoir de diffusion apparaît plus noire que l'autre.

En ce qui concerne le contraste entre les deux sortes de lamelles, il semble que l'effet de réflexion de Bragg ne joue pas le rôle primordial; par contre il peut produire un renversement du contraste au sein d'une même lamelle comme le montre la figure 2 *a*.

Un Mémoire plus détaillé fera l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) N. Takahashi et K. Kazato, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1408; N. Takahashi, K. Ashinuma et M. Watanabe, *J. Electronmicroscopy*, 5, 1957, p. 2.

(2) N. Takahashi et K. Ashinuma, *J. Inst. Metals* (sous presse).

POLARIMÉTRIE. — *Mesure de la dispersion de la constante de Verdet de quelques éthers-oxydes.* Note (*) de M. **Jacques Breton**, transmise par M. Gaston Dupouy.

J'ai poursuivi au Laboratoire les mesures déjà entreprises de dispersion de la constante de Verdet Λ de divers liquides organiques appartenant à des séries homologues (1).

L'appareillage utilisé — déjà décrit ([2]) — m'a servi cette fois à étudier la série des éthers-oxydes :

(I), oxyde de di-éthyle; (II), oxyde de di-*n*-propyle; (III), oxyde de di-*n*-butyle; (IV), oxyde de di-isoamyle.

Ici encore, les données relatives à ces substances étaient rares et fragmentaires ([3]).

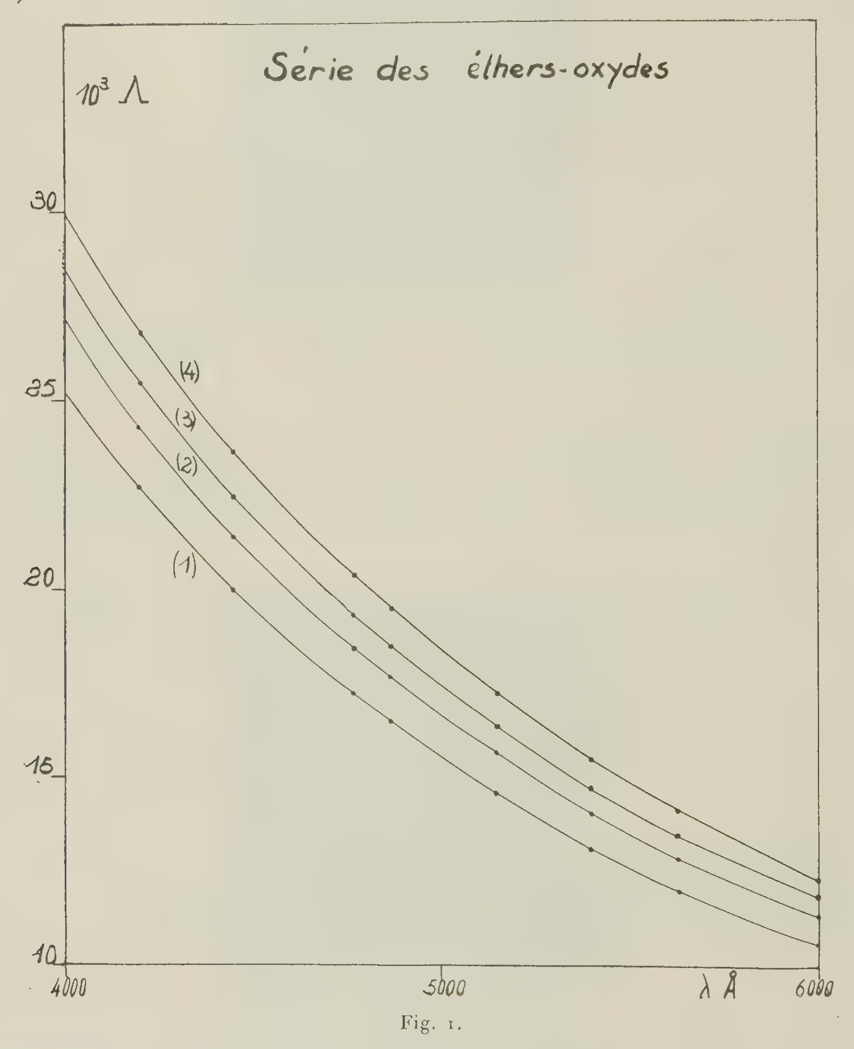


Fig. 1.

Les valeurs de Λ que j'ai obtenues sont certainement exactes à mieux que 3/1 000e en valeur relative, pour l'intervalle spectral étudié (4 000 à 6 000 Å).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Λ (*).	λ (Å)...	4 200.	4 450.	4 770.	4 870.	5 150.	5 400.	5 630.	6 000.
(I),	$t = 21°C$....	22,72	20,02	17,26	16,52	14,62	13,13	12,02	10,57
(II),	$t = 21{,}5°C$..	24,23	21,32	18,36	17,56	15,54	13,97	12,76	11,24
(III),	$t = 20°C$....	25,48	22,44	19,31	18,45	16,34	14,68	13,48	11,84
(IV),	$t = 20°C$....	26,75	23,58	20,30	19,41	17,16	15,38	14,07	12,23

(*) Λ désigne les constantes de Verdet en 10^{-3} mn.cm^{-1}.gauss^{-1}.

On peut, à partir de ces résultats, tracer les courbes de dispersion de Λ données par la figure 1.

Si l'on admet qu'une formule à un terme telle que

$$\Lambda = \frac{2\pi N e^3}{m^2 c^2} \frac{1}{n} \frac{f_1 \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2}$$

traduit les courbes de dispersion rotatoire magnétique dans l'intervalle spectral utilisé, on pourra alors, en portant $10^{10}\lambda/\sqrt{n(M/d)\Lambda}$ en ordonnées et λ^2 en abscisses, remarquer que les points obtenus doivent s'aligner sur une droite.

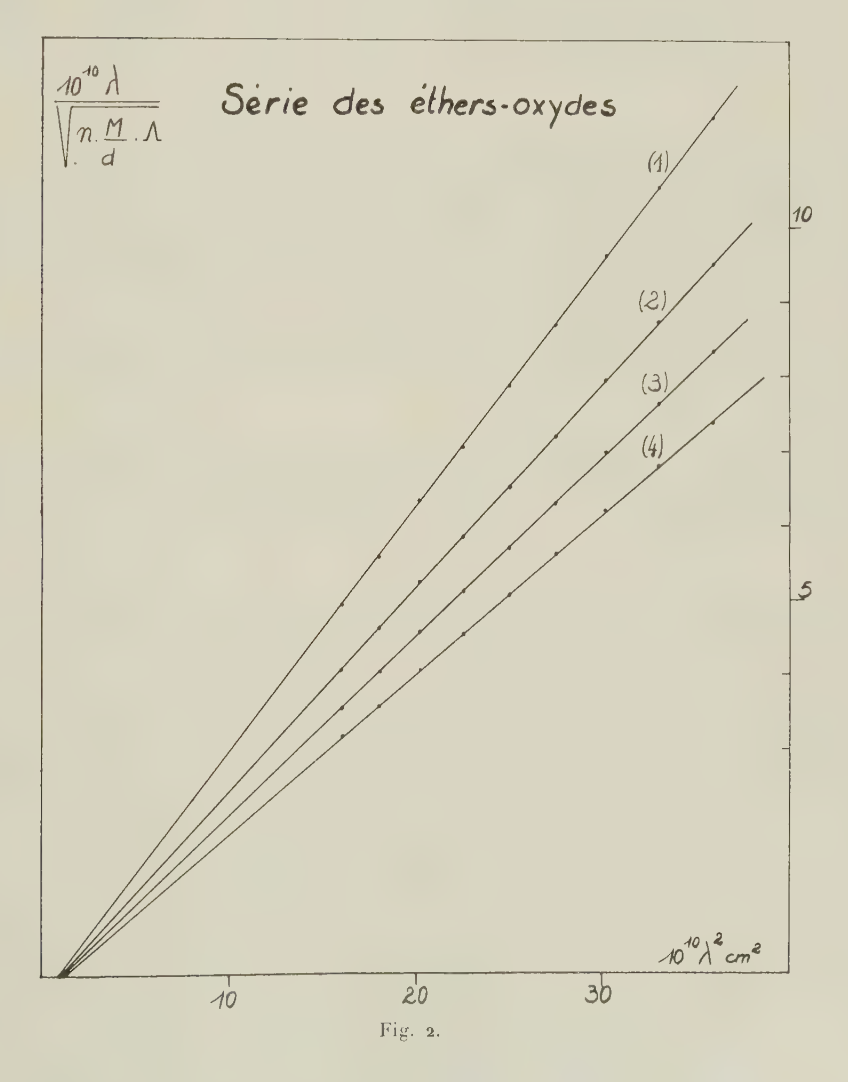


Fig. 2.

En utilisant le résultat des mesures de dispersion des indices de réfraction faites par M. Méziat ([4]), j'ai pu tracer les graphiques ci-dessus. On constate à nouveau que les points expérimentaux sont parfaitement alignés sur des droites.

Ici encore [*cf.* (1)], on constate un décalage entre les λ_0^2 réduites de réfraction et les λ_1^2 réduites de rotation magnétique.

De même, si l'on calcule les forces f_1 des bandes réduites de rotation (à partir des résultats *expérimentaux*) on voit qu'elles diffèrent sensiblement des forces f_0 de réfraction.

Le tableau suivant résume l'ensemble de ces résultats :

		(I).	(II).	(III).	(IV).
Réfraction	λ_0 (Å)........	890	890	905	915
	f_0............	14	17,5	22	32
Rotation magnétique	λ_1 (Å).	930	965	1 000	1 035
	f_1............	12,3	15,5	17,5	19

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) J. Breton, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 927 et **245**, 1957, p. 307.

(2) J. Breton, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 53 S; *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 254.

(3) R. de Malleman, *Tables de constantes annuelles*, Hermann, Paris, 1951, p. F 30; J. Timmermans, *Physico chemical constants of pure organic compounds*, 1950, p. 345; Landolt et Bornstein, *Phys. Chem. Tabel*, 6, 1950 p. 415; R. de Malleman, F. Suhner et J. Grange, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1819.

(4) Meziat, *Diplôme Études supérieures*, Bordeaux, 1957, et *J. Phys. Rad.* (sous presse).

SPECTROSCOPIE. — *Observation d'un nouveau système de bandes de la molécule d'azote ionisée.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Jean d'Incan**, transmise par M. Jean Cabannes.

Un système de bandes observé dans la région spectrale 2 200-3 000 Å est attribué à une transition $^2\Pi$ — $A^2\Pi$ de N_2^+.

Un nouveau système de bandes a été observé dans le domaine spectral 2 200-3 000 Å en soumettant à l'action d'impulsions d'ondes centimétriques un mélange azote-néon sous une pression voisine de 3 mm Hg. Le dispositif expérimental a été décrit antérieurement (1). Les spectres ont été enregistrés, à l'aide d'un spectrographe d'ouverture $f/12$ dont la dispersion est 5 Å/mm à 2 500 Å ; le temps de pose était d'une dizaine d'heures.

Les bandes sont dégradées du côté des grandes longueurs d'onde; elles présentent deux arêtes peu apparentes dont les nombres d'ondes diffèrent d'environ 58 cm^{-1}, et sont constituées de deux branches P et de deux branches R bien développées. Aucune alternance d'intensité n'est visible sur les clichés. Une analyse détaillée de la structure de rotation des bandes observées est en cours. Les mesures effectuées jusqu'ici ont toutefois permis de déterminer le nombre d'ondes des origines avec une précision voisine de 0,5 cm^{-1}. Dans le tableau I sont rassemblés les longueurs d'onde et les nombres d'ondes de ces origines.

TABLEAU I.

v'. v''...	2.		3.		4.		5.		6.		7.	8.	9.
v'..........	–		–		2 636,33		2 764,1		–		–	–	–
	–		–		37 920,2	(1 753,2)	36 167		–		–	–	–
					814,4		814,4						
$v'+1$.......	2 361,6		2 467,32		2 580,90		2 703,25		–		–	–	–
	42 331	(1 813,4)	40 517,6	(1 783,0)	38 734,6	(1 753,2)	36 981,4		–		–	–	–
	790		790,1		789,4								
$v'+2$.......	2 318,3		2 420,12		2 529,35		–		–		–	–	–
	43 121	(1 813,3)	41 307,7	(1 783,7)	39 524,0		–		–		–	–	–
	766		765,3										
$v'+3$.......	2 277,9		2 376,1		–		–		2 715,58		2 846,5	–	–
	43 887	(1 814)	42 073		–		–		36 813,7	(1 693,7)	35 120	–	–
	743		744						743,4				
$v'+4$.......	2 239,9		2 334,8		–		2 545,00		2 661,82		–	–	3 069,7
	44 630	(1 813)	42 817		–		39 280,9	(1 723,8)	37 557,1		–	–	32 567
							720,7						
$v'+5$.......	–		–				2 499,15				–	2 862,77	–
			–		–		40 001,6		–		–	34 921,0	–
							699,0						
$v'+6$.......			–		–		2 456,22						–
	–		–		–		40 700,6		–		–	–	–

En tenant compte de l'ensemble des mesures, on a calculé une valeur moyenne des écarts entre les niveaux de vibration de l'état inférieur. Ces écarts, qui figurent dans le tableau II sont comparés à ceux de l'état $^2\Pi$ de la molécule N_2^+ déduits de l'étude du système $A^2\Pi - X^2\Sigma_g^+$ faite par Douglas (2). La concordance des résultats montre que le nouveau système doit être attribué à la molécule N_2^+ et que le niveau inférieur de la transition est l'état supérieur des bandes de Meinel (3). Aussi a-t-on utilisé dans le tableau I les valeurs de v'' données par Douglas (4).

La structure de rotation des bandes indique que l'état supérieur de la transition étudiée est vraisemblablement un autre état $^2\Pi$; toutefois, aucun dédoublement Λ n'a été observé. En admettant, malgré la faible intensité du système, que la transition soit permise, il s'agirait donc d'un état $^2\Pi_g$. Il n'est pas possible, pour l'instant, de déterminer exactement son énergie, car la valeur du nombre quantique v' du premier niveau de vibration figurant dans le tableau I n'a pu être fixée avec certitude. Il est néanmoins probable que v' est égal à 0 ou à 1. Dans la première hypothèse, l'état $^2\Pi_g$ se trouverait à 54 250 cm⁻¹ environ au-dessus de l'état $X^2\Sigma_g^+$.

Les différences des termes de vibration de l'état $^2\Pi$ supérieur sont portées dans le tableau III. Les termes des deux états sont bien représentés à l'aide des constantes de vibration suivantes (exprimées en cm^{-1}) :

$$\omega'_e = 839,5, \quad \omega'_e x'_e = 12,75, \quad \omega'_e y'_e = 0,116 \quad (\text{si l'on admet } v' = 0);$$
$$\omega''_e = 1\,903,42, \quad \omega''_e x''_e = 15,00.$$

Tableau II.

v.	$\Delta G\left(v''+\frac{1}{2}\right)$ Val. moy. exp.	$\Delta G\left(v+\frac{1}{2}\right)$ de l'état $A^2\Pi_u$. Douglas exp.	Calc. const. de Douglas.	$\Delta G\left(v''+\frac{1}{2}\right)$ Val. calc.
0.........	–	–	1 873,02	1 873,42
1.........	–	1 843,26	1 843,20	1 843,42
2.........	1 813,4	1 813,56	1 813,38	1 813,42
3.........	1 783,3	1 783,44	1 783,56	1 783,42
4.........	1 753,2	–	1 753,74	1 753,42
5.........	1 723,4	–	1 723,92	1 723,42
6.........	1 693,5	–	1 694,10	1 693,42
7.........	1 663,4	–	1 664,28	1 663,42
8.........	1 633,3	–	1 634,46	1 633,42

Tableau III.

v.	$\Delta G\left(v'+\frac{1}{2}\right)$. Val. exp.	Val. calc. (avec $v' = 0$).
v'.........................	814,4	814,4
$v'+1$......................	789,8	789,9
$v'+2$......................	765,7	766,1
$v'+3$......................	743,5	743,4
$v'+4$......................	720,7	720,8
$v'+5$......................	699,0	699,2

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) J. Janin et I. Eyraud, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 88 S; I. Eyraud, *Thèse*, Lyon, 1955; J. Janin, J. d'Incan et A. Roux, *Ann. Univ. Lyon*, 1957.

(2) Douglas, *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 380.

(3) Meinel, *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 562; *Astrophys. J.*, 114, 1951, p. 431.

(4) D'après Bagariazki et Fedorova (*Symp. Airglow and Aurorae*, Belfast, 1955, p. 174), v'' devrait être diminué d'une unité.

SPECTROSCOPIE. — *Classification des spectres des corps solides et leur origine excitonique.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **René Reiss** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les spectres des corps solides étudiés aux basses températures sont classés en trois catégories. Les spectres de deux catégories sont bien décrits par les théories récentes des spectres de l'exciton. On peut en conclure que ces spectres se rapportent à la formation de l'exciton. Les spectres de la troisième catégorie ne sont pas encore prévus par la théorie.

Depuis quelques années, les spectres de Cu_2O, CuI, CuBr, CuCl, HgI_2, PbI_2, AgI, TlI, TlBr, TlCl, CdS, BaO ont été étudiés aux très basses températures. L'étude des spectres des halogénures alcalins a été également reprise récemment. Tous ces corps présentent des spectres d'absorption composés d'une raie ou d'une série de raies d'absorption et d'un spectre continu de plus courtes longueurs d'onde. Souvent les séries observées convergent vers le spectre continu. On peut classer ces spectres en plusieurs classes distinctes (1).

Spectres de première classe. — Les spectres de la grande majorité des corps étudiés appartiennent à cette classe. Ils sont caractérisés par une absorption très élevée. Ils comportent une première raie (comptée à partir des grandes longueurs d'onde) de très grande intensité. Le coefficient d'absorption maximum est de l'ordre de 10^5 à 10^6 cm^{-1}. Les raies suivantes, si elles sont observées, sont d'intensité rapidement décroissante. La deuxième est déjà au moins dix fois moins intense que la première. De ce fait, il est souvent difficile d'observer les raies à part la première. L'absorption dans le spectre continu est aussi souvent beaucoup moins forte que dans la première raie. Ces spectres doivent être observés avec des lames de quelques dixièmes de micron d'épaisseur. Si l'on étudie des lames encore moins épaisses, la méthode photographique ne permet pratiquement plus l'observation du spectre continu ni des différentes raies de la série. Seule la première raie peut être observée ainsi que quelquefois une autre raie dans une partie éloignée du spectre ultraviolet. Nous avons appelé ces raies « ultimes ». Pour les halogénures, les raies ultimes se composent souvent d'un multiplet.

Le spectre de réflexion présente généralement au voisinage des « raies ultimes » des anomalies caractéristiques correspondant à une bande de « rayons restants » (maximum de réflexion) et à une bande de « rayons manquants » de plus courtes longueurs d'onde (minimum de réflexion).

Dans le cas où plusieurs raies sont observées, on peut chercher à représenter la série par une formule hydrogénoïde :

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2},$$

où R′ est une constante de Rydberg réduite et n le nombre quantique $n = 1, 2, 3, \ldots$. Mais l'accord n'est généralement pas très bon, peu de raies étant observables et la première étant souvent aberrante.

Spectres de deuxième classe. — Jusqu'à présent, seul le Cu_2O permet d'observer des spectres de cette catégorie. L'absorption dans ce spectre est beaucoup plus faible que dans les spectres de première classe. Elle est au moins 500 fois plus faible que dans CuI par exemple, corps qui présente un spectre de première classe très caractéristique. Dans Cu_2O, on observe plusieurs séries de raies. Elles peuvent être représentées par des formules hydrogénoïdes dans lesquelles la première raie de la série correspond au nombre quantique $n = 2$. La faiblesse de l'absorption permet de présumer que ces spectres appartiennent à une classe de transitions faiblement défendues.

Spectres de troisième classe. — Certains corps présentent, en plus des raies du spectre de première classe, un spectre de raies que nous appellerons de *troisième classe*. Ce spectre est constitué par des raies nombreuses et fines formant des séries convergentes, de caractère souvent non hydrogénoïde. L'intensité de l'absorption est de 10 à 30 fois plus faible dans le spectre de première classe. De tels spectres ont été observés pour CuI, CuBr et CdS (Gross). Ils sont, dans ces cas, légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux spectres de première classe.

Les raies des spectres de troisième classe ont des longueurs d'onde bien définies, mais leurs intensités sont variables dans de larges limites d'une raie à une autre et d'un échantillon à l'autre. Le facteur dont dépend cette variation n'a pas été clairement dégagé, mais il est probable qu'il dépend de la qualité du cristal. Il est certain que l'intensité de ces raies pourra servir à l'étude de la qualité du cristal, quand cette dépendance sera quantitativement établie. Pour cette raison, nous avons suggéré d'appeler ces raies « sensibles ».

Les mesures ont été effectuées dans notre laboratoire avec des substances de différentes puretés et avec des substances spectroscopiquement pures. Il est certain que les spectres étudiés ne sont pas dus à des impuretés, mais nous n'avons pas pu contrôler jusqu'à quel point la proportion

stœchiométrique était en défaut dans les échantillons préparés. Dans certains cas, des lames fondues et sublimées ont été comparées sans qu'on ait observé de différence. Pour PbI_2, les raies de lames monocristallines sont un peu différentes de celles de lames sublimées.

Comparaison avec la théorie. — Dresselhaus [2], Haken [3] et surtout Elliot [4] ont développé le calcul des probabilités de transition d'un état non excité du cristal à un état excitonique. On prévoit deux classes de transitions :

Transitions de première classe. — Ces spectres correspondent à des transitions avec $\vec{k} = 0$ (vecteur d'onde de l'exciton), à des états excitoniques S, toute autre transition étant interdite. Cette classe correspond aux transitions permises. Le spectre devrait être composé d'une série hydrogénoïde commençant par la raie $n = 1$; la première raie doit être aberrante (*voir* Haken). Les valeurs des intensités d'oscillateurs f des différentes raies sont dans ces transitions proportionnelles à n^{-3}. Nous avons évalué [5] le facteur f d'une façon approchée pour CuI et obtenu une valeur de l'ordre de $4{,}5.10^{-3}$ pour la première raie.

Transitions de deuxième classe. — Dans certains cas, les transitions de première espèce sont interdites. Alors, pour de faibles valeurs de k, une deuxième classe de transitions peut être permise. Elle correspond à des passages à des états excitoniques P, toute autre transition étant interdite. Dans ces transitions, la série hydrogénoïde doit commencer avec la raie correspondant à $n = 2$. Les valeurs de f pour les différentes raies sont proportionnelles à $(n^2 - 1)\, n^{-5}$. Elles décroissent donc moins rapidement que dans le premier cas. De plus, on peut évaluer que la valeur de f pour la première raie pour Cu_2O doit être grossièrement 10^{-3} fois plus faible que pour la première raie de CuI.

Tentative d'interprétation. — On voit que la première classe de spectres observés expérimentalement est très bien décrite par la théorie. La valeur expérimentale de f obtenue récemment [5] pour CuI est de 6.10^{-3} à la température de N_2 liquide. L'accord est très satisfaisant, l'évaluation de la valeur théorique de f comportant des approximations grossières. Mais il est certain que les ordres de grandeur sont en bon accord. Il semble donc possible de conclure que les spectres expérimentaux de première classe sont des spectres excitoniques de première classe. Les spectres de tous les corps étudiés, sauf ceux de Cu_2O et peut-être de AgI et BaO, correspondent probablement à cette classe.

Les spectres de Cu_2O sont également bien décrits par la théorie des transitions de deuxième classe. Il semble donc permis de conclure que les spectres de la cuprite sont des spectres excitoniques de deuxième classe, donc des spectres faiblement interdits.

Les spectres de troisième classe observés avec certaines substances ne sont pas encore prévus par la théorie.

Nous croyons donc pouvoir conclure que la bonne concordance entre la théorie des spectres d'exciton et les spectres observés de première et deuxième classes apporte un argument peut-être décisif en faveur de l'interprétation excitonique des spectres observés.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) Pour la bibliographie des travaux expérimentaux, *voir* S. Nikitine, 8e *Réunion annuelle de la Société de Chimie-Physique*, Paris, mai 1958, à paraître au *J. de Chim. Phys.*

(2) G. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Sol.*, **1**, 1956, p. 14; *Phys. Rev.*, **106**, 1957, p. 71.

(3) H. Haken, *Halbleiterprobleme*, IV, Vieweg, 1958; *J. Phys. Rad.*, **17**, 1956, p. 826.

(4) J. Elliott, *R. R. E. Memorandum*, 1957, p. 1342; *Phys. Rev.*, **108**, 1957, p. 1384.

(5) S. Nikitine, S. G. El Komoss, R. Reiss et J. Ringeissen (sous presse).

SPECTROSCOPIE. — *Approche descriptive du mécanisme des effets de solvant sur les spectres infrarouges de vibration.* Note (*) de M. **Louis Galatry**, présentée par M. Eugène Darmois.

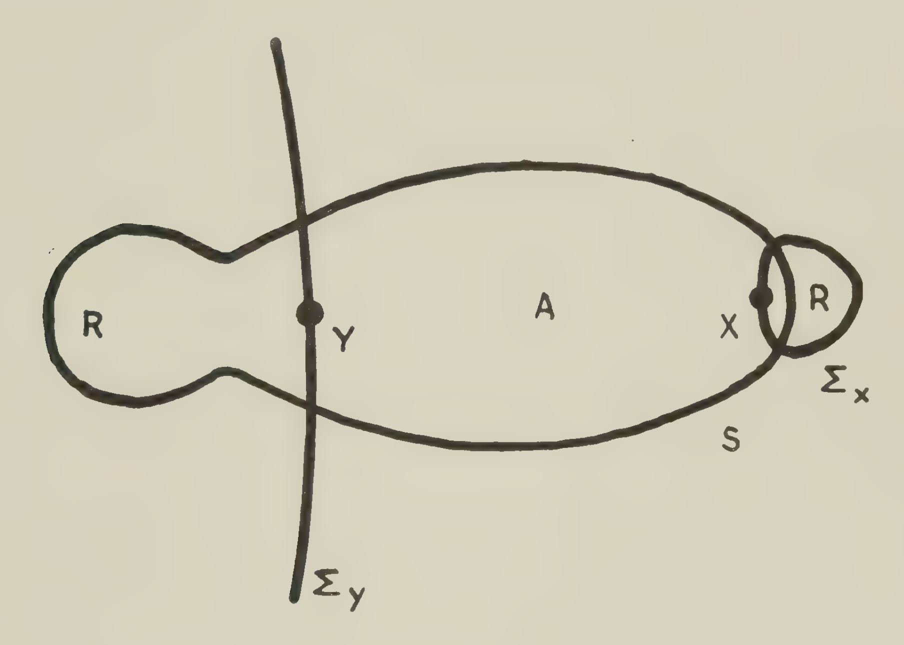
La relation de Kirkwood, Bauer et Magat prévoit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde pour les fréquences de vibration X-Y en solution. Cette relation ne faisant intervenir que des effets d'induction électrostatique, on essaye d'obtenir ici une idée sur le sens du déplacement induit par d'autres modes connus d'interaction moléculaire.

Le calcul développé par Kirkwood, Bauer et Magat (1) pour estimer les déplacements relatifs des fréquences de vibration en solution consiste à utiliser, pour calculer la constante de force de la vibration, la dérivée seconde (changée de signe) de l'énergie potentielle du système, pour la position d'équilibre perturbée de l'oscillateur. Cette énergie étant additive par rapport aux différents types d'énergie intermoléculaire (orientation, répulsion, dispersion et induction), on peut donc obtenir des expressions formelles qui indiquent la part que prennent ces différents types d'énergie au déplacement considéré (2). Ces expressions ne sont malheureusement pas exploitables dans l'état actuel de nos connaissances.

Il peut paraître alors intéressant de chercher à relier la constante de force aux forces qui s'exercent effectivement sur les noyaux. Pour simplifier la discussion nous considérerons la vibration de deux noyaux X et Y le long de l'axe internucléaire ($Z_y > Z_x$) (7).

L'influence des forces agissant sur les noyaux peut être analysée à l'aide de la notion de régions attractive (A) et répulsive (R) relativement à l'action sur les noyaux d'une charge négative élémentaire. Cette notion a été imaginée par T. Berlin (4).

La surface qui sépare les régions A et R se divise en deux nappes Σ_x et Σ_y qui, pendant la vibration, sont indéformables et rigidement liées aux noyaux. Au cours de l'augmentation de la distance XY, pour une molécule isolée, la force de répulsion entre les noyaux diminue mais, par contre, le nuage électronique représenté sur la figure par une ligne d'égale densité électronique S se déforme de façon à rester localisé entre X et Y. Une fraction de la charge électronique totale passe alors de R en A, augmentant ainsi l'énergie potentielle du système ([8]). Le mouvement d'élongation prend fin lorsque l'énergie potentielle atteint la valeur de l'énergie totale du mouvement.



Lorsque la molécule XY est soumise au champ intermoléculaire dû à la présence de molécules du solvant, ce champ agit sur les noyaux, soit par intermédiaire des modifications qu'il entraîne dans la structure du nuage électronique, soit directement. Nous n'aborderons ici que le premier de ces modes d'interaction qui, seul, se prête de façon simple à l'intervention des régions A et R de Berlin. Deux facteurs sont alors à considérer, que nous examinerons successivement :

a. La partie du champ intermoléculaire indépendante de la distance XY entraîne une diminution de fréquence calculable sous certaines approximations au moyen du coefficient d'anharmonicité de la molécule isolée ([5]). L'effet de corrélation entre les oscillations des nuages électroniques de deux molécules voisines par rapport à leur squelette nucléaire, par ailleurs responsable des forces de dispersion ([6]), est nul si l'on néglige le déplacement de la position moyenne du centre de gravité des charges négatives.

En effet, pendant la durée d'une vibration XY, il se produit un grand nombre de telles oscillations, en phase avec des oscillations correspondantes dans les molécules voisines. Au cours de chacune de ces oscillations, une certaine fraction de la charge électronique totale passe de A en R et inversement, mais l'effet moyen de ces transferts est nul pendant la durée d'une vibration.

L'effet de distorsion de l'atmosphère électronique consécutif à l'existence d'une densité très élevée du solvant peut être schématisée par un modèle de cage. Toute la charge électronique de la molécule est alors confinée dans un faible volume sphéroïdal, ce qui augmente la densité des charges en tout point. Au cours de l'élongation de XY, la nappe Σ_Y balaye alors une fraction plus importante de la charge totale que dans le cas d'une molécule isolée. La région A s'enrichit plus rapidement en électrons. De plus, l'augmentation des charges en A produit une diminution de la distance XY, d'où une raideur accrue de la répulsion nucléaire. Ce double effet tend donc à augmenter la fréquence de vibration.

Dans le cas particulier où l'approche des molécules implique un réarrangement important des nuages électroniques (complexes), la concentration électronique peut être augmentée par rapport à la molécule isolée dans la région A ou dans la région R selon la géométrie du complexe. Il en résulte donc une tendance à l'augmentation ou à la diminution de la fréquence de vibration suivant que la région A ou la région R est électroniquement favorisée.

b. Une partie du champ intermoléculaire est due à la polarisation du milieu par la molécule elle-même, c'est le point de départ de (¹). Il est facile de se rendre compte que, dans l'approximation dipolaire ponctuelle, cette partie du champ fait toujours un angle inférieur à $\pi/2$ avec la direction du moment dipolaire permanent de XY. Dans le cas de la figure où le dipôle a la direction $Y \rightarrow X$, ce champ tend donc à solliciter les électrons vers la gauche et à diminuer le montant de la charge qui passe de R en A au cours de l'élongation de XY. D'où une diminution de la fréquence de vibration.

A cause de la polarisation des molécules du solvant par celle du soluté, il y a déplacement *en phase* des positions moyennes des centres de gravité des charges négatives dans des molécules voisines. Comme les dipôles instantanés représentant les interactions de dispersion sont toujours situés en position attractive, ce déplacement relatif peut, dans le cas d'un couple, soit favoriser le mouvement des noyaux, soit l'entraver suivant que les positions moyennes des centres de gravité se rapprochent ou s'éloignent. Ceci dépend de la structure électronique et de la disposition relative des molécules en présence. Il en résultera donc pour molécule dissoute, une diminution ou une augmentation de la fréquence de vibration. Ces consi-

dérations peuvent aider à la compréhension de faits expérimentaux comme l'existence de déplacements vers les grands nombres d'ondes du fait de la contribution plus ou moins grande de facteurs possédant des influences opposées sur le sens du déplacement.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) E. Bauer et M. Magat, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319; J. Lascombe et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 761.

(2) A. M. Benson Jr et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1164.

(3) C. La Lau, Institute of Petroleum, Hydrocarbon Research Group Conference on Molecular Spectroscopy, Londres, 1958.

(4) T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 208.

(5) L. Galatry et F. G. Schuller, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 901.

(6) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 8.

(7) Certains cas de vibrations de déformation ont été récemment envisagés (3).

(8) Ceci n'est qu'une vue très schématisée car, dans la région A, il y a également réarrangement du nuage électronique avec migration de charges vers les régions les plus « attractives » de la région A.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Essai d'interprétation de la forme de signaux de résonance paramagnétique par l'introduction du champ démagnétisant haute fréquence.* Note (*) de M. **André Charru**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des recherches en cours au Laboratoire d'Optique ultrahertzienne ont attiré mon attention sur la nécessité de faire intervenir le champ démagnétisant induit par l'excitation haute fréquence transverse pour interpréter certains aspects des courbes d'absorption de résonance paramagnétique électronique.

1. *Cas d'une raie fine unique.* — La dissymétrie du signal donné par les radicaux organiques a été maintes fois observée (1), (2), la pente la plus faible se trouvant du côté des champs faibles; la largeur à une hauteur quelconque est cependant la même que celle de la courbe de Lorentz (3). On peut semble-t-il faire l'hypothèse suivante : si H_1 est l'amplitude du champ haute fréquence à l'endroit où l'on place l'échantillon de susceptibilité transverse χ_1, le champ démagnétisant est $k\chi_1 H_1$ où k est un facteur de forme (en négligeant χ_0) et le champ effectif d'excitation auquel l'échantillon est soumis est $H_1(1-k\chi_1)$. L'intensité d'aimantation est $\chi_1(1-k\chi_1)H_1$, si bien qu'on peut considérer que la susceptibilité effective de l'échantillon est $\chi_e=(1-k\chi_1)\chi_1$. χ_1 est complexe au voisinage de la résonance ($\chi_1=\chi'_1-j\chi''_1$) et est beaucoup plus grand que χ_0 (qui devient négligeable) si la raie est fine. La partie imaginaire de la susceptibilité effective est $\chi''_e=\chi''_1-2k\chi'_1\chi''_1$ et sa variation avec le champ directeur H donne le signal d'absorption.

Si l'on admet que χ'_1 et χ''_1 sont donnés par les équations de Bloch, il est aisé de calculer ou de trouver graphiquement le profil de la courbe χ''_e pour une valeur donnée de k et pour une raie dont l'amplitude $\chi_0 H_0/\Delta H$ est donnée.

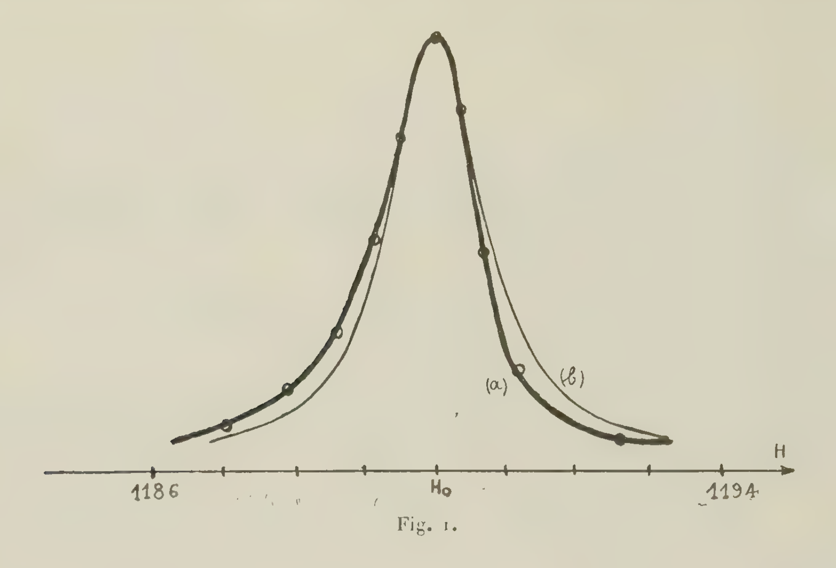


Fig. 1.

Dans le cas du diphényl-picryl hydrazyl à 3 000 MHz et pour $k = 4\pi/3$ la courbe calculée est tracée sur la figure 1 (a). Les points expérimentaux obtenus à partir de l'oscillogramme qui a été fourni par le spectromètre que j'ai réalisé [4] sont représentés par des petits cercles sur la figure 1 qui viennent se placer exactement sur la courbe théorique (a).

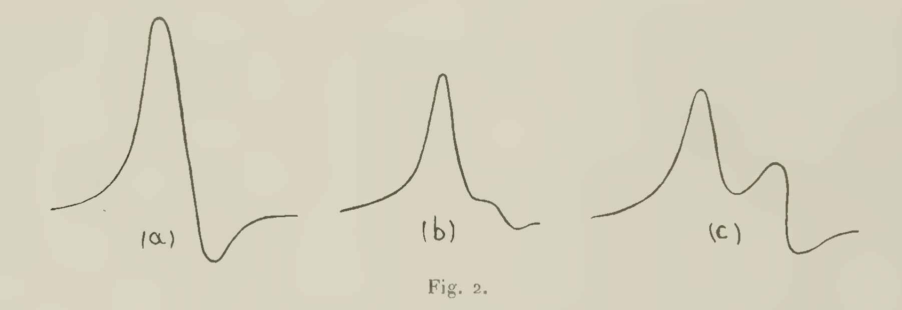


Fig. 2.

La courbe (b) en trait fin est la courbe symétrique de Lorentz. Notons enfin que dans le domaine des radiofréquences où le champ de résonance H_0 — et par conséquent $H_0\chi_0/\Delta H$ — est petit, le terme correctif du second ordre en $\chi'_1\chi''_1$ devient négligeable et la courbe est symétrique comme cela a été observé [2].

2. *Cas de deux raies fines très rapprochées.* — Considérons d'un même point de vue le cas d'un *mélange intime* de deux constituants ayant des champs de résonance très voisins. En admettant que chaque constituant est soumis au

champ H_1 diminué de la somme des champs démagnétisants dus à chaque constituant, la partie imaginaire de la susceptibilité effective s'écrit :

$$\chi''_e = \chi''_1 + \chi''_2 - 2k(\chi'_1\chi''_1 + \chi'_2\chi''_2 + \chi'_2\chi''_1 + \chi'_1\chi''_2),$$

les indices 1 et 2 étant relatifs à chaque constituant. La figure 2 montre les courbes théoriques prévues de cette façon dans les trois cas suivants :

a. deux signaux identiques dont les sommets sont distants de la largeur à mi-hauteur;

b. deux signaux de même largeur distants de deux fois la largeur, le signal côté champ fort étant deux fois plus petit que l'autre;

c. deux signaux identiques distants de trois fois la largeur.

Je montrerai dans une prochaine publication qu'on obtient précisément pour des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide des courbes ayant tout à fait cet aspect.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Merritt et W. A. Yager, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1614.

(2) G. Berthet, *Thèse*, Paris, 1957, p. 29.

(3) R. T. Weidner et C. A. Whitmer, *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 1279.

(4) A. Charru, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2146.

PHYSIQUE DU CRISTAL. — *Le terme électrostatique de l'énergie de surface.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, présentée par M. Louis Néel.

On donne une formule pour l'énergie de surface, due aux charges, valable pour tout type de réseau. L'infinité à laquelle la formule donne lieu dans le cas de surfaces non neutres provient d'une polarisation en volume.

Supposons qu'une surface plane sépare un cristal infini en deux cristaux semi-infinis, notés 1 et 2. Born (1) a défini la tension superficielle ou énergie de surface par unité de surface comme étant l'énergie d'interaction du cristal 2 sur un prisme droit, de section unité, perpendiculaire à la surface de séparation et se trouvant dans le cristal 1. Il a étudié quelques cas particuliers (2) [plans (100) dans ClNa]. Biemüller, dans un article difficile à lire (3) a abouti à une formule probablement correcte, mais affectée d'une erreur d'impression. Il m'a paru utile d'établir une formule générale sur des bases simples en reprenant une méthode exposée antérieurement (4) qui n'invoque que la loi de Coulomb. Nous en esquissons la démonstration. L'énergie d'interaction des deux distributions de charges $\rho_1(\mathbf{x}_1)$ et $\rho_2(\mathbf{x}_2)$ est donnée par (1). Par la substitution $\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 = \mathbf{u}$, on peut transformer (1) en (2) où $P(\mathbf{u})$ est une

« fonction de corrélation » (3) (produit de composition de deux densités)

$$W = \frac{1}{2}\int \rho_1(\mathbf{x}_1)\,\rho_2(\mathbf{x}_2)\,\frac{dv(\mathbf{x}_1)\,dv(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1|}, \tag{1}$$

$$W = \frac{1}{2}\int P(\mathbf{u})\,\frac{dv(\mathbf{u})}{|\mathbf{u}|}, \tag{2}$$

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho_1(\mathbf{x})\,\rho_2(\mathbf{x}+\mathbf{u})\,dv(\mathbf{x}). \tag{3}$$

On peut représenter $\rho_1(\mathbf{x})$, la densité de charges du cristal 1 par (4), où la transformée de Fourier $F_1(h, k, L)$ est reliée à celle d'un cristal infini, parfaitement périodique $F(h, k, l)$ par (5). $F(h, k, l)$ est donné par la forme familière (6) [*cf.* ([4])] où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées des charges q_j. $\varphi(L)$ est la transformée de Fourier d'une fonction de forme, égale à un à l'intérieur et à zéro à l'extérieur du cristal 1. En adoptant des définitions et représentations analogues pour le cristal 2, on aboutit à (7) où $\mathbf{H}$ est un vecteur de l'espace réciproque de composantes h, k, L :

$$\rho_1(\mathbf{x}) = V^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} dL \sum_{h,k} F_1(h, k, L)\exp - 2\pi i(hx+ky+Lz); \tag{4}$$

$$F_1(h, k, L) = \sum_{l} F(h, k, l)\,\varphi(L-l); \tag{5}$$

$$F(h, k, l) = \sum_{j} q_j \exp 2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j); \tag{6}$$

$$W = (2\pi V)^{-1}\sum_{h,k}\int_{-\infty}^{\infty} dL\,\frac{F_1(h, k, L)\,F_2^*(h, k, l)}{|\mathbf{H}|^2}. \tag{7}$$

L'intégration dans (7) peut être effectuée par le calcul de résidus, le résultat étant (8) où $\mathbf{b}_3$ est un vecteur de l'espace réciproque, perpendiculaire au plan de séparation, V est le volume de la maille, $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur (9) et α est le paramètre complexe (10),

$$W = (8V)^{-1}\sum_{h,k}\frac{F(h, k, -\alpha)\,F^*(h, k, -\alpha)}{|\mathbf{b}_3\wedge\boldsymbol{\tau}|\,\mathrm{sh}^2\pi i\alpha}; \tag{8}$$

$$\boldsymbol{\tau} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2; \tag{9}$$

$$\alpha = \frac{\boldsymbol{\tau}.\mathbf{b}_3 - i|\boldsymbol{\tau}\wedge\mathbf{b}_3|}{\mathbf{b}_3^2}. \tag{10}$$

La présence de $\mathrm{sh}^2\pi i\alpha$ assure à la formule (8) une bonne convergence. En explicitant $F(h, k, -\alpha)$ on retrouve la formule de Biemüller, sauf en ce que Biemüller a $\mathrm{sh}\,\pi i\alpha$ au lieu de $\mathrm{sh}^2\pi i\alpha$. La formule donnée par Born pour le plan (100) de NaCl ([2]) et celle donnée par van Zeggeren et Benson [« for NaCl-like crystals » ([5])] constituent des cas particuliers de la formule générale ([8]).

La formule (8) est applicable sans plus au calcul d'énergies de surfaces ou

de tensions superficielles ([6]) de surfaces électriquement neutres. Mais dans le cas de surfaces électriquement chargées [telles que (111) dans NaCl], elle donne lieu à une infinité lorsque $\tau(9)$ tend vers zéro. L'origine de cette infinité a paru obscure pendant longtemps. Nous sommes parvenus à l'expliquer très simplement en calculant l'énergie électrostatique d'un cristal limité par deux surfaces de séparation aux cotes $z=0$ et $z=\mathrm{N}$, s'étendant infiniment dans le plan de séparation. Nous avons pu décomposer l'énergie électrostatique en un terme qui est l'énergie électrostatique habituelle en volume [*cf.* ([4])] qui ne nous intéresse pas ici et un terme de « surface » qui peut s'écrire

$$(11)\qquad \mathrm{W}_s = -(8\pi^2\mathrm{V})^{-1}\sum_{h,k}\sum_{l,l'}\frac{\mathrm{F}(h,k,l)\,\mathrm{F}^*(h,k,l)}{|\mathbf{b}_3\wedge\boldsymbol{\tau}|\,(\alpha+l)\,(\alpha+l')}\times(1-\exp-2\pi i\mathrm{N}\alpha)+\text{quantité conjuguée.}$$

Le terme en $\exp-2\pi i\mathrm{N}\alpha$ est absolument négligeable lorsque $\boldsymbol{\tau}\neq 0$. On obtient alors, après quelques transformations une expression, double de (8) au signe près. Mais lorsque $\boldsymbol{\tau}$ et par conséquent α tendent vers zéro, (11) tend vers

$$(12)\qquad \mathrm{W}_s(\boldsymbol{\tau}\to 0)=(2\pi\mathrm{V}\mathbf{b}_3^2)^{-1}\mathrm{N}\left|\sum_l\frac{\mathrm{F}(00l)}{l}\right|^2.$$

Or, le moment électrique, mesuré dans la direction $\mathbf{b}_3$ a pour expression

$$(13)\qquad m_z=b_3^{-1}\int\rho(x,y,z)\,z\mathrm{V}\,dx\,dy\,dz=b_3^{-1}\sum_l\frac{\mathrm{F}(00l)}{l},$$

$$(14)\qquad \mathrm{W}_p=\lim \mathrm{W}_s(\tau\to 0)=\frac{1}{2}\mathrm{NV}^{-1}(4\pi m_z^2),$$

de sorte que le terme négligé dans le traitement usuel correspond à une énergie de polarisation en volume W_p (14) qui tend vers l'infini lorsque l'épaisseur du cristal N tend vers l'infini.

Cette énergie de polarisation étant toujours élevée, la question qui se pose est de savoir si elle a une existence réelle. Dans les cristaux de NaCl où la face (111) est fréquente, on n'a jamais signalé de propriétés diélectriques particulières. Nous pensons donc que les charges sur (111) se répartissent de telle façon qu'il n'y a pas de polarisation en volume. Mais cette condition impose à la surface extérieure (111) une structure différente de celle qui a servi d'hypothèse de travail à tous ceux qui ont calculé l'énergie de surface de (111).

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) M. Born, *Encyklopädie der Math. Wiss.*, V3, cahier 4, *Atomtheorie des festen Zustandes*, 1923, p. 538.

([2]) *Ibid.*, p. 743.

([3]) J. Biemüller, *Z. Physik*, 38, 1926, p. 759.

(4) E. F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 499 et 633.

(5) F. Van Zeggeren et G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1077.

(6) La tension superficielle σ est l'énergie W(8) par unité de surface, soit $\sigma = W/(\sqrt{} b_3)$,

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ordre et énergies d'activation des réactions de déshydratation de quelques aluns.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Jean-Jacques Vorsanger**, présentée par M. Eugène Darmois.

A partir des vitesses, déterminées par thermogravimétrie isotherme, et des températures de déshydratation, mesurées au sein des échantillons, on a calculé les énergies d'activation correspondant au premier stade de la décomposition des aluns d'aluminium-potassium, d'aluminium-ammonium, de chrome-potassium et de chrome-ammonium. L'ordre de ces réactions est zéro.

La cinétique des réactions de décomposition de certains solides par la chaleur a pu être étudiée à l'aide de divers types de thermobalances; mais celles-ci sont généralement réalisées de telle manière qu'il n'est pas possible de connaître la température de l'échantillon pendant sa transformation. Aussi, pour le calcul des énergies d'activation, est-il nécessaire d'assimiler cette température à celle qui règne dans l'étuve (1), (2). L'analyse thermique, par contre, permet de mesurer avec précision la température dans la substance pendant la décomposition, mais ne fournit pas la vitesse de transformation.

Il nous a paru intéressant d'associer les deux méthodes dans le même appareillage. Le dispositif adopté est très simple : il est constitué essentiellement par une thermobalance d'un type déjà décrit (3), (4) et un millivoltmètre électronique enregistreur. Le poids de l'échantillon étudié est connu par simple lecture de la position d'un spot lumineux sur une échelle graduée linéairement. On trace facilement la courbe de perte de poids en fonction du temps. La température est connue par enregistrement continu de la tension fournie par un couple thermoélectrique étalonné dont une soudure est fixée au centre de la coupelle porte-échantillon, l'autre plongeant dans la glace fondante.

Les aluns étudiés sont des produits très purs du commerce. Les cristaux sont broyés, puis tamisés, de sorte que le diamètre des grains soit compris entre 0,13 et 0,40 mm. On part d'échantillons de 5,00 g de poudre qu'on étale en couche mince (1 à 1,5 mm) dans une coupelle de verre cylindrique de 70 mm de diamètre. Celle-ci est placée sur le plateau de la balance, dans l'axe de l'étuve, à 25 mm au-dessous d'une plaque métallique chauffante maintenue à température constante.

Un dispositif thermostatique et un régulateur d'hygrométrie ont permis

de fixer la température du laboratoire à 20 ± 0,5° C et le taux d'humidité de l'atmosphère à 62 ± 2 %.

On sait que les aluns d'aluminium et de chrome se distinguent par les hydrates intermédiaires qu'ils sont susceptibles de donner par thermolyse : à partir des premiers on obtient seulement des hydrates à 6 H_2O, tandis que les seconds donnent des hydrates à 12, puis 4 H_2O. Nous nous sommes limités au premier stade de chaque type de déshydratation.

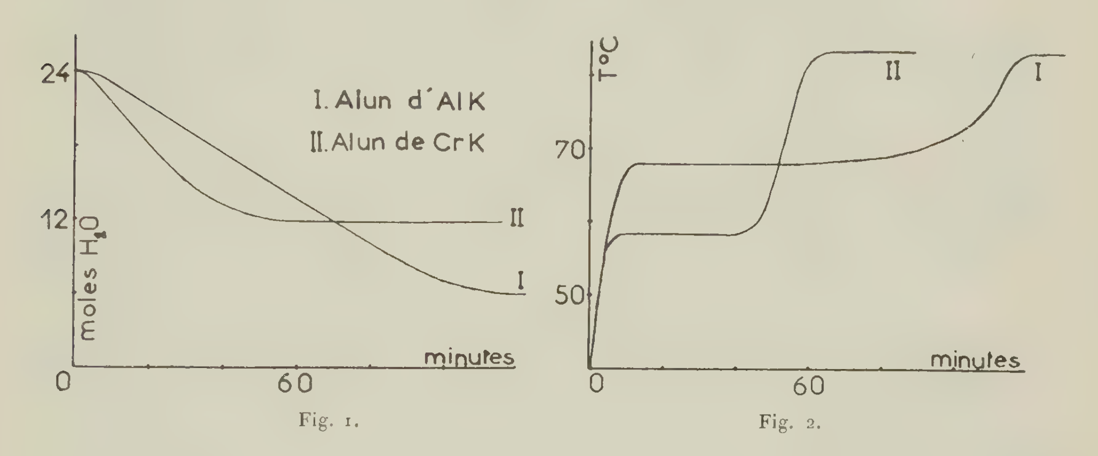


Fig. 1. Fig. 2.

Nos courbes thermogravimétriques, à la fois isothermes et isobares, présentent les mêmes caractéristiques quelles que soient les allures de chauffage adoptées (*fig.* 1). Après la période d'établissement de régime, la perte de poids se fait avec une vitesse constante pendant les 2/3 environ de la déshydratation, puis elle ralentit progressivement jusqu'à s'annuler; on a alors un palier dont la position permet de calculer la perte d'eau du produit initial et de déterminer la formule du produit résiduel. Les courbes d'analyse thermique enregistrées dans les mêmes conditions présentent deux paliers nets (*fig.* 2) : l'un correspond à la période de déshydratation à vitesse constante, l'autre à la fin de la déshydratation. Ce dernier indique par conséquent la température de l'étuve au niveau de l'échantillon en l'absence de toute réaction : il ne dépend pas des substances, mais seulement du régime de chauffage de l'appareil. Pour les réactions endothermiques que nous avons étudiées la température initiale du produit en décomposition est nettement inférieure à la température d'équilibre finale, d'où l'impossibilité, à notre avis, d'utiliser cette température d'étuve pour le calcul des énergies d'activation.

La vitesse restant constante pendant la première phase de la décomposition, on est en droit de penser que l'ordre de ces réactions est zéro. Ceci a été confirmé par le fait que, à surface égale, la masse de substance n'a pas d'influence sur la vitesse. Le ralentissement de la déshydratation en fin d'opération paraît dû essentiellement à l'épaisseur de la couche de

poudre qui, bien que faible, n'est pas négligeable [5]. On a vérifié que la vitesse ne dépend pas de la grosseur de grain de l'échantillon lorsque la dimension des cristaux reste inférieure à 0,4 mm environ.

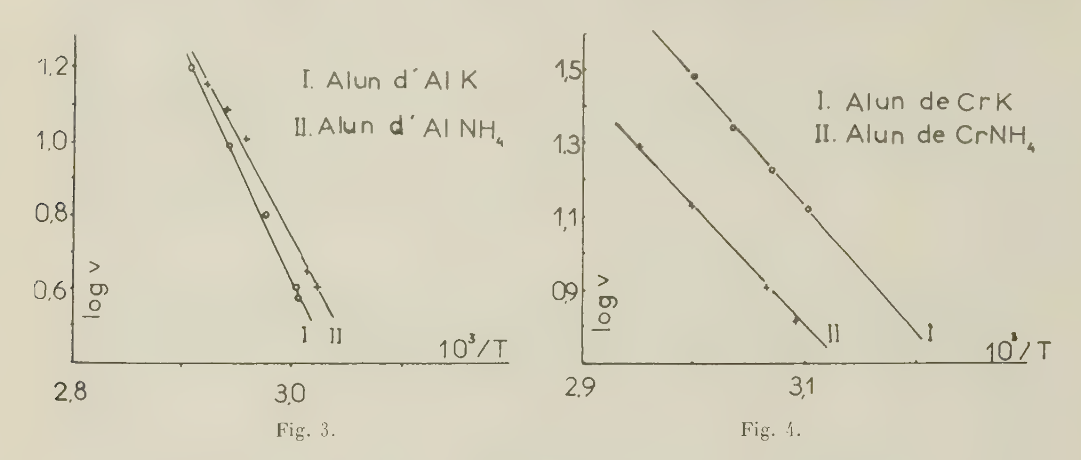


Fig. 3.

Fig. 4.

Le calcul des énergies d'activation a été fait à partir des valeurs des vitesses initiales de déshydratation exprimées en milligrammes par minute et connues à moins de 2 % près, et des températures initiales de transformation déterminées à 0,25° C près. Les courbes des figures 3 et 4 et le tableau suivant résument les résultats obtenus :

	$10^{-3}.T \log v$.	E (kcal/mole).
Alun de Al K	8,25	38 $\pm$ 4
» de Al NH_4	7	32 $\pm$ 3
» de Cr K	4	18,5 $\pm$ 2
» de Cr NH_4	3,8	17,5 $\pm$ 2

On remarquera que ces énergies d'activation permettent de distinguer très nettement les deux types d'aluns.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. Vallet et A. Richer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2132.
(2) G. Guiochon et L. Jacque, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 771.
(3) P. Mauret, Brevet nº 1.081.297, 1954.
(4) J.-J. Vorsanger, *Diplôme d'Études supérieures*, Bordeaux, 1957.
(5) S. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1308.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences du Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion Rayleigh de quelques molécules polyphényliques en solution.* Note (*) de M. **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé l'anisotropie optique d'une série de molécules polyphényliques à partir de la dépolarisation et de l'intensité de la diffusion moléculaire (effet Rayleigh) de solutions étendues dans différents solvants [1].

Les appareils utilisés pour la mesure des intensités relatives et des facteurs de dépolarisation ont été décrits ailleurs ([2]). Comme nous opérions avec la raie verte du mercure (5 460 Å), nous avons adopté pour le calcul des anisotropies une constante absolue de Lord Rayleigh égale à $4,02.10^{-6}$ cm^{-1} pour l'éther. Avec une constante absolue différente, il suffirait de multiplier les valeurs indiquées par un facteur constant, mais évidemment les valeurs *relatives* ne seraient pas modifiées.

L'expérience conduit directement aux produits $\Delta^2 R_M^2$ de l'anisotropie optique moléculaire Δ^2 par le carré de la réfraction moléculaire ([3]). *Ces produits sont spécifiques de la molécule de soluté, ils doivent se retrouver dans toutes les solutions étendues en l'absence de toute association moléculaire* ([4]).

L'examen du tableau ci-dessous montre qu'il n'en est pas ainsi et qu'on observe des écarts supérieurs aux erreurs expérimentales (10 %). L'anisotropie mesurée est plus faible dans le cas du benzène que dans le cas du cyclohexane, sauf pour le triphénylméthane où la variation devient considérable.

Produit $\Delta^2 R_M^2$ *de polyphényles* (en cm^6).

	En solution étendue	
	dans le cyclohexane.	dans le benzène.
Dibenzyle	91,2	83,3
Biphényle	140	116
Diphénylméthane	52,8	43,6
Tryphénylméthane	46,5	115,0
Tryméthylphénylsilane	37,0	30,0
Diméthyldiphénylsilane	54,2	46,0
Triphénylsilane	68,0	52,3
Methyltriphénylsilane	65,5	51,0

Mais, par cryoscopie, Kravechenko ([5]) a montré que le triphénylméthane et le benzène s'associaient en solution pour donner naissance à une molécule double, $(C_6H_5)_3CH—C_6H_6$, difficilement dissociable. Si nous admettons cette association, le produit $\Delta^2 R_M^2$ de cette molécule double dans le benzène doit être $(115 \times 322)/244 = 151$ cm^6.

Puisque nous connaissons les produits $\Delta^2 R_M^2$ du triphénylméthane et du benzène en solution étendue dans le cyclohexane, nous pouvons calculer le produit $\Delta^2 R_M^2$ que devrait avoir cette molécule double dans le même solvant. On obtient une valeur maximum, 135 cm^6, quand les molécules de triphénylméthane et de benzène ont le même axe de symétrie de révolution. L'accord n'est pas entièrement satisfaisant entre les deux valeurs précédentes ; mais, compte tenu des erreurs expérimentales et des hypothèses faites, on peut admettre que le triphénylméthane et le benzène sont associés en solution. Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi l'anisotropie optique du triphénylméthane varie énormément (150 %) et en sens opposé des autres polyphényles

du tableau. Il faut noter que cette association avec le benzène n'apparaît pas dans le cas du triphénylsilane.

Pour les autres polyphényles, les écarts sont plus faibles, mais tous de même sens et supérieurs aux erreurs d'expérience.

Ces différences sont liées au problème général de l'état liquide; les interactions moléculaires peuvent y être suffisamment fortes pour que les molécules prennent des orientations préférentielles. Dans ce cas, l'anisotropie apparente du composé doit dépendre du milieu où on l'étudie et la diffusion Rayleigh apparaît alors comme une méthode d'étude des liaisons de faible énergie comme nous le montrerons ultérieurement.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. Bothorel, *Thèse*, Bordeaux, avril 1958; *Comptes rendus*, 147, 1958, p. 2129.

(2) R. Lochet, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 89-91; *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 14-60.

(3) R. Lochet, A. Massoulier et A. Rousset, *Cahiers de Physique*, 71-72, 1956, p. 63-66.

(4) V. M. Kravechenko, *Dokl. Akad. Nauk U. R. S. S.*, 76, 1951, p. 847-849.

(5) On montre facilement que $\Delta^2 R_M^2 = (8\pi^2 \mathcal{N}^2/81)[(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A^2]$, où A, B, C sont les réfractivités moléculaires principales et $\mathcal{N}$ la constante d'Avogadro.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des durées de chargement et du maintien à l'ambiante sur la fragilité due à l'hydrogène dans les aciers.* Note (*) de MM. **Jacques Plusquellec**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

Il a été étudié l'influence des durées de chargement et du maintien à l'ambiante sur la fragilisation des aciers extra-doux par l'hydrogène introduit électrolytiquement. De plus, les modalités de ce chargement sont exposées en détail.

L'hydrogène contenu dans les aciers est responsable d'une fragilisation se manifestant par une diminution de la capacité de déformation. Deux d'entre nous en ont étudié les modalités (1), (2) et ont proposé une théorie de ce phénomène (3), (4). Cette Note a pour objet, de faire le point sur une suite de travaux concernant l'étude d'un facteur important : la durée du maintien à l'ambiante entre la fin du chargement et l'essai de caractérisation.

Toutefois nous tenons à préciser les conditions de chargement électrolytique, afin de mettre en évidence les précautions essentielles qui doivent être prises en vue d'assurer une bonne reproductibilité des résultats ($\pm$ 3 %).

L'acier utilisé possède une teneur en carbone de 0,08 %. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de traction (diamètre 8 mm, longueur utile 90 mm) à grand congé de raccordement et à têtes filetées. Après usinage définitif, elles sont : recuites sous vide pour élimination des

contraintes d'usinage et de l'hydrogène résiduel (850° pendant 30 mn, refroidissement sous vide en 45 mn), polies électrolytiquement sur toute leur surface pour enlèvement du film superficiel.

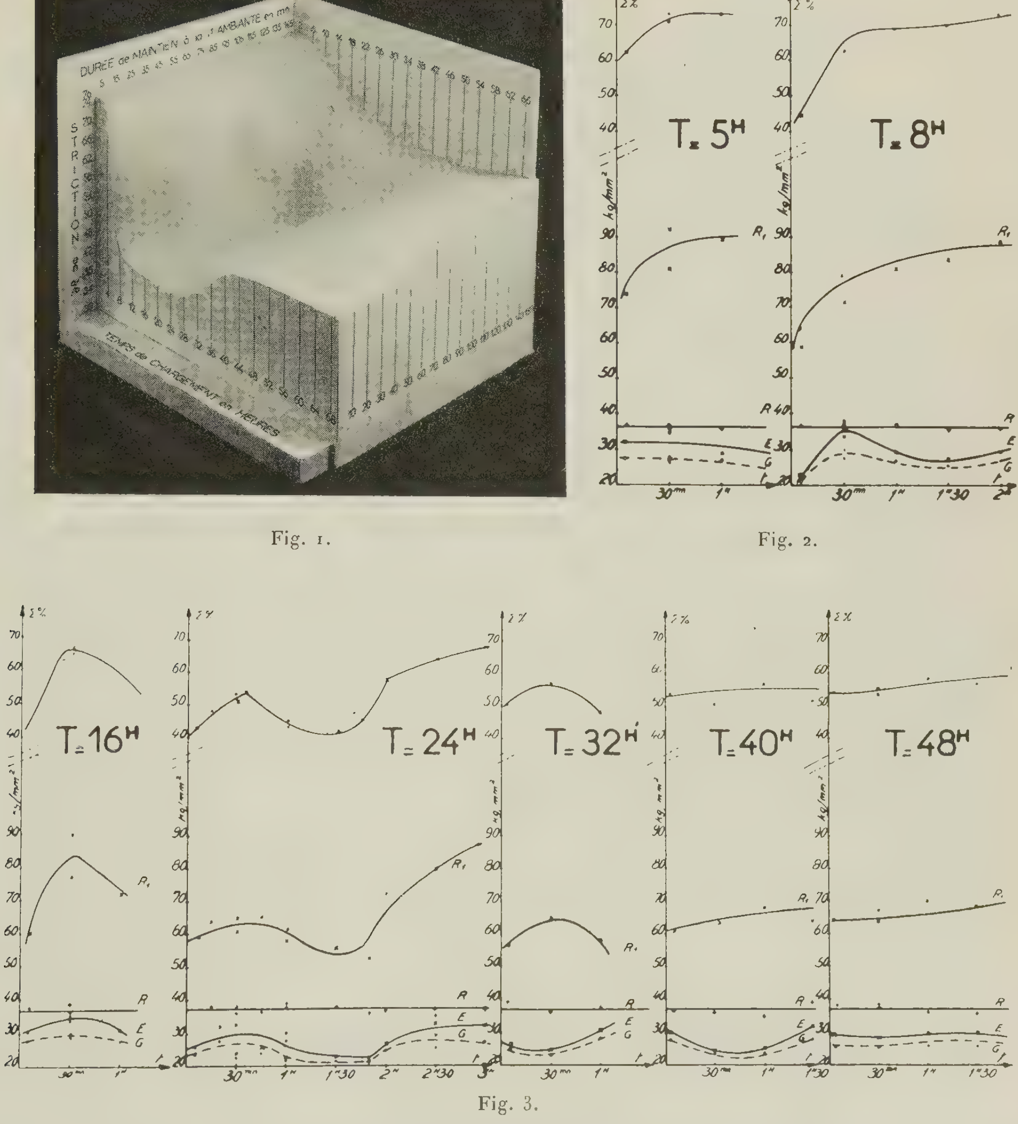


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1. — Variation de la striction à la rupture en fonction des durées de chargement et de maintien à l'ambiante.

Fig. 2 et 3. — Effet des mêmes facteurs sur les caractéristiques mécaniques : E, limite élastique supérieure ; G, limite élastique inférieure ; R, résistance à la rupture ; R_1, contrainte réelle à la rupture ; Σ, striction à la rupture.

L'éprouvette est alors disposée comme cathode dans l'électrolyse d'une solution aqueuse à 10 % d'acide chlorhydrique. L'anode est réalisée en

graphite spectroscopiquement pur, la partie sortant du bain étant suffisamment longue afin d'éviter une pollution de celui-ci par migration, au travers du graphite, d'ions métalliques provenant des conducteurs électriques. La densité du courant d'électrolyse est maintenue constante et égale à 0,25 A/dm² par l'emploi d'une lampe fer-hydrogène disposée dans le circuit d'une source de courant continu sans modulation résiduelle.

Dans ces conditions, il est alors possible de sortir l'éprouvette du bain d'électrolyse dans le même état de poli spéculaire que celui obtenu au polissage. De plus, toute éprouvette ternie ou cloquée en surface, manifestation certaine d'un incident de chargement, est éliminée.

La baisse de la striction est une mesure très simple de la fragilisation; la variation de cette caractéristique a été étudiée à l'ambiante en traction, la vitesse de déformation correspondant à 0,7 % par minute.

Le modèle en relief de la figure 1 représente l'évolution de la striction à la rupture en fonction de la durée de chargement, d'une part, et de la durée de maintien à l'ambiante entre fin du chargement et début de l'essai mécanique, d'autre part. L'examen de cette surface fait apparaître les points suivants :

a. La capacité de déformation est abaissée par la présence d'hydrogène. De façon générale, la striction diminue quand la durée de chargement augmente;

b. Cependant il existe *deux anomalies* à fragilité maximum se manifestant pour des durées de chargement comprises entre 8 et 32 h. La première existe pour des durées de maintien inférieures à 10 mn, la seconde se situant 1 h 30 mn après la fin du chargement;

c. La fragilité tend vers une limite pour des durées de chargement importantes (durée maximum étudiée : 100 h);

d. Par accroissement du maintien à l'ambiante, la fragilité diminue régulièrement.

Quelle que soit la durée du maintien, on peut également conclure, d'après les figures 2 et 3, que :

a. La résistance à la rupture classique ne subit aucune modification : $R = 37 \pm 1$ kg/mm²;

b. La contrainte réelle de rupture suit des variations strictement corrélatives de celle de la striction;

c. Les modifications des limites élastiques supérieure et inférieure ne semblent pas être liées aux caractéristiques précédentes. Ces valeurs étant déterminées au début de l'essai, soit environ 9 mn avant la mesure de la striction et du taux réel de rupture, cette absence de corrélation ne doit pas surprendre, compte tenu des possibilités de diffusion de l'hydrogène dont le processus est, de plus, activé par la déformation plastique.

L'interprétation de ces résultats paraît délicate; nous étudions actuel-

lement les différents facteurs qui gouvernent, selon nous, ces phénomènes : hétérogénéité des concentrations en hydrogène, réorganisation par diffusion de la répartition des protons, départ de l'hydrogène vers l'extérieur des échantillons.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1337.
(2) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1651.
(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 69.
(4) *Proc. World Metallurgical Congress*, Chicago, 1951, p. 535-551.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques.* Note de MM. **Odilon Chalvet**, **Raymond Daudel** et **Carl Moser**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'emploi des grandeurs caractéristiques des réactions électrophiles permet une homogénéisation de la théorie.

On sait que dans certaines familles de molécules conjuguées substituées ou hétéroatomiques, la probabilité de rencontrer un corps cancérogène croît avec la charge électronique de la liaison la plus apte à réagir par addition (1). *Il est naturel de conclure que l'un des stades importants de la cancérisation est une addition électrophile.*

Cependant, dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants, on a établi des relations entre le pouvoir cancérogène et des grandeurs caractéristiques des réactions radicalaires (2). C'est aussi à l'aide de telles grandeurs qu'on a tenté d'interpréter (3) certaines expériences montrant la formation de complexes entre les protéines cellulaires et les hydrocarbures aromatiques (4).

Pour introduire plus d'homogénéité dans la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation, nous avons repris la question en utilisant *les énergies de localisation relatives à l'addition électrophile à un temps* (en localisant trois électrons) *à la fois pour les hydrocarbures conjugués et leurs dérivés substitués.*

Le tableau ci-après construit en utilisant à part cette différence, les mêmes hypothèses et notations qu'au cours du travail précité (3) contient quelques-uns des résultats obtenus. On a posé :

$$k_i = k'_j = 1 \quad \text{pour} \quad m_i = 1,66 \quad \text{et} \quad m'_j = 4,17.$$

(1) *Voir* par exemple : A. Pullman, *Ann. Chim.*, Paris, 2, 1947, p. 5; N. P. Buu-Hoï, P. Daudel, R. Daudel, A. Lacassagne, J. Lecocq, M. Martin et G. Rudali, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 238; H. H. Greenwood, *Brit. J. Cancer*, 5, 1951, p. 441; O. Chalvet, R. Daudel, M. Pagès, M. Roux, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 548; A. et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques*, Paris, 1955; A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Daudel et F. Zajdela, *Advances Cancer Research*, 4, 1956, p. 315.

Substance.	Estimation expérimentale du pouvoir cancérogène (*).	Grandeurs théoriques mesurant l'aptitude du corps à se lier aux protéines. L.	S.	T.
3.4-8.9-dibenzopyrène	++++	1	0	1
3.4-9.10-dibenzopyrène	++++	0,95	0	0,95
3.4-benzopyrène	++++	0,71	0	0,71
Anthanthrène	—	0,58	0,42	1
1.2-7.8-dibenzanthracène	+	0,38	0,02	0,40
8-méthyl 1.2-benzanthracène	+	0,05	0,81	0,86
6- » »	++	0,04	0,85	0,89
5- » »	++	0,03	0,84	0,87
7- » »	++	0,01	0,93	0,94
1.2-5.6-dibenzanthracène	++	0,01	0,04	0,05
1.2-benzanthracène	—	0,006	0,89	0,90
Pyrène	—	0,005	0	0,005
3′-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,005	0,94	0,95
2′-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,003	0,95	0,95
1′-méthyl 1.2-benzanthracène	—	0,001	0,98	0,98
Chrysène	—	0,001	0	0,001
4′-méthyl 1.2-benzanthracène	+	0,0007	0,98	0,98
Picène	—	0,0004	0	0,0004
1.2-benzopyrène	—	0,0001	0	0,0001
Phénanthrène	—	0	0	0
Pentaphène	—	0	1	1
1.2-3.4-dibenzanthracène	—	0	0,24	0,24

(*) D'après J. HARTWELL, *Survey of Compounds which have been tested for Carcinogenic Activity* et A. LACASSAGNE, F. ZAJDELA, N. P. BUU-HOÏ et H. CHALVET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 273.

Toutes les substances étudiées (sauf l'anthanthrène) pour lesquelles L est supérieur ou égal à 0,01 sont cancérogènes. Ne sont très cancérogènes que les hydrocarbures pour lesquels L est voisin de 1. Toutes les substances (sauf le 4′-méthyl 1.2-benzanthracène) sont inactives lorsque L est inférieur à 0,01. *On peut donc dire que dans la famille étudiée la probabilité qu'un corps soit cancérogène croît avec* L *et ne devient notable que pour* $L > 0{,}01$.

Par ailleurs, la considération de T *permet encore ici de comprendre pourquoi un corps non cancérogène* (comme le 1.2-3.4-*dibenzanthracène*) *puisse se lier aux protéines cellulaires sensiblement aussi facilement qu'un corps très cancérogène* (comme le benzopyrène).

Notons enfin que les résultats exposés ici s'étendent sans changement au cas d'une addition à deux temps si le corps intermédiaire reste en faible concentration et en équilibre avec les produits initiaux.

(2) *Voir* par exemple : A. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 595.

(3) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2758; O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Research* (sous presse).

(4) C. HEIDELBERGER et M. G. MOLDENHAUER, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des électrolytes forts à cation divalent sur la température maxima de démixtion du système eau-phénol.* Note (*) de

MM. **PAUL HAGENMULLER**, **ANDRÉ LECERF** et **JEAN-CLAUDE BOIVINEAU**, présentée par M. Paul Pascal.

Pour les électrolytes forts à cation divalent l'accroissement Δt de la température maxima de démixtion du binaire eau-phénol est proportionnel à la teneur c en sel ajouté. Lorsque l'anion est monovalent et pour des sels de mêmeanion, Δt est inversement proportionnel à la masse moléculaire de l'électrolyte.

Le système eau-phénol présente une lacune de miscibilité qui diminue par élévation de température. La démixtion disparaît pour une température de 66°,15 ± 0°,1, elle correspond alors à une teneur en phénol de 35 %.

Dans un travail antérieur (1), deux d'entre nous ont étudié l'influence des électrolytes forts à caractère salin et à ions monovalents sur la température de démixtion maxima. En solution diluée l'accroissement Δt de celle-ci est proportionnel à la teneur c en sel évaluée en grammes pour 100 g de mélange eau-phénol. Pour des sels de même anion, Δt est inversement proportionnel au carré de la masse moléculaire M de l'électrolyte dissout.

L'expérience montre que ces lois s'appliquent également aux sulfates et aux oxalates d'éléments monovalents.

Nous avons étendu les mesures aux électrolytes forts à cation divalent.

Les relations suivantes résument les résultats obtenus :

1° L'accroissement Δt de la température maxima de démixtion est proportionnel à la concentration c pour des solutions suffisamment diluées (*fig.* 1);

2° Lorsque l'anion est monovalent et pour des sels homoanioniques, l'écart relatif à une même teneur en électrolyte est inversement proportionnel à la masse moléculaire M de celui-ci :

$$\frac{\Delta t}{c} = \frac{K}{M}.$$

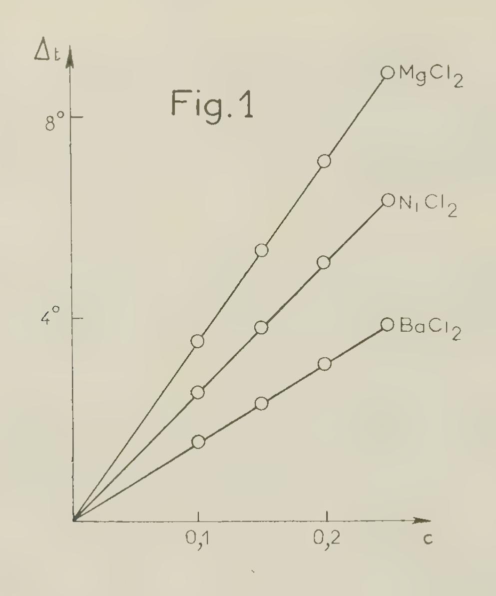
La précision est de l'ordre de 1,5 % pour des mesures de température à 0°,05 près.

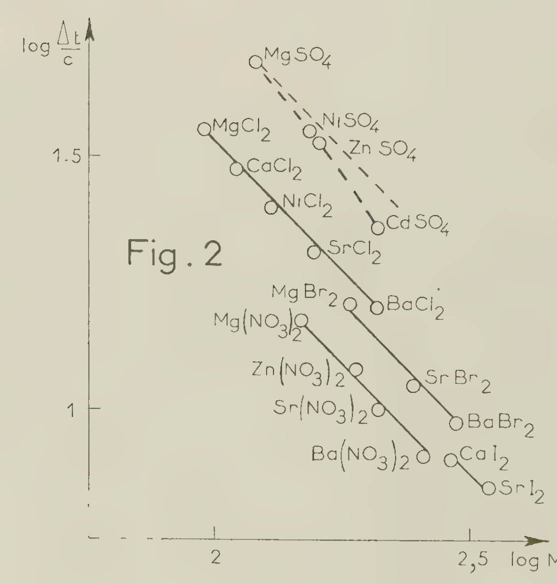
La valeur de la constante K est 3 300 pour les chlorures, 2 800 pour les bromures, 2 375 pour les iodures et 2 175 pour les nitrates.

Dans une représentation logarithmique, à chaque groupe de sels de

même anion correspond une droite de pente négative et égale à 1 (*fig.* 2).

La seconde loi ne s'applique pas aux sulfates solubles. La valeur calculée pour K n'est pas constante, elle est d'autant plus faible que le cation est moins électropositif, conséquence possible d'une légère hydrolyse qui





mettrait en liberté un peu d'acide sulfurique, dont l'influence sur la démixtion est beaucoup plus faible que celle des sulfates.

L'addition au couple eau-phénol d'un électrolyte fort — à cation divalent ou non — entraîne un changement de composition du mixte correspondant à la température maxima de démixtion; celui-ci s'enrichit en phénol.

Cette évolution résulte du changement de composition des phases conjuguées à plus basse température : alors que la phase riche en eau s'appauvrit en phénol, la phase riche en phénol perd une partie de son eau. L'addition d'un électrolyte fort occasionne un transfert d'eau de la phase phénolée à la phase aqueuse, dans laquelle il est en grande partie dissout.

Cette remarque confirme le rôle essentiel joué par l'hydratation des ions dans le phénomène étudié. Le fait que la température maxima de démixtion s'accroît d'autant plus que les ions ajoutés ont une charge plus élevée et le cation un rayon plus faible s'en trouve justifié.

Un Mémoire comparera l'influence de diverses espèces chimiques sur la démixtion eau-phénol et proposera une classification des ternaires correspondants.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) P. Hagenmuller et A. Lecerf, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1546.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de composés trihalogénés entre le chlore, le brome et l'iode*. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Max Graulier**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mise en évidence de quatre composés trihalogénés formés par substitution progressive du brome au chlore dans le trichlorure d'iode par action de bromure d'hydrogène en solution dans l'acide acétique. Étude sur leur formation par conductimétrie, cryoscopie et spectrophotométrie.

Nous avons fait divers essais en vue de chercher à obtenir des composés ternaires d'halogènes. Des résultats intéressants ont été obtenus à partir du trichlorure d'iode et du bromure d'hydrogène, en solution dans l'acide acétique. Les réactions sont détectées et étudiées par trois méthodes physiques : conductimétrie — cryoscopie — spectrophotométrie.

1. La résistivité d'une solution acétique de trichlorure d'iode varie d'une manière continue par addition d'une solution acétique de bromure d'hydrogène; une suite de minimum et de maximum se manifeste. Chacune de ces particularités correspond à une proportion moléculaire très sensiblement fixe des deux réactifs. La concentration de ICl_3 varie, d'une série de mesures à une autre, de $1,75.10^{-2}$ à 5.10^{-2} mole/l; celle de HBr est 1 mole/l; température, de 25 à 50° (*fig.* 1).

Les minimum et les maximum de résistivité correspondent respectivement à l'addition de 0,5, 1, 2, 2,5 et 3 mole HBr pour 1 mole ICl_3. Ils sont corrélatifs d'une mise en liberté de chlorure d'hydrogène qui est manifestée en le précipitant comme chlorure de plomb. Au cours de cette

précipitation, la conductivité reste à peu près fixe tout d'abord, puis elle s'abaisse brusquement pour se fixer à une valeur très différente de celle obtenue sans effectuer cette précipitation.

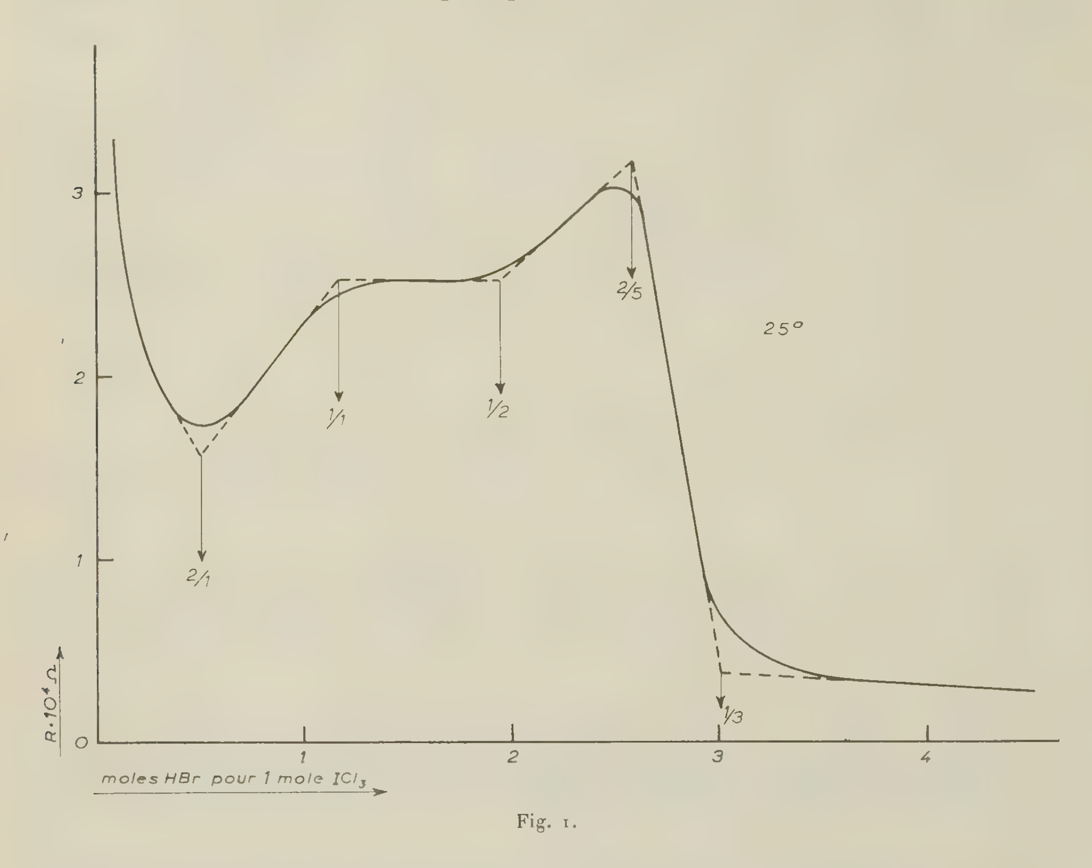


Fig. 1.

Ces faits s'accordent en faveur d'une substitution progressive du chlore par le brome, avec passage par quatre composés trihalogénés :

$$ICl_{2.5}Br_{0.5}, \quad ICl_2Br, \quad IClBr_2, \quad ICl_{0.5}Br_{2.5},$$

suivant une réaction totale du type :

$$ICl_3 + BrH \rightarrow IClBr_2 + HCl.$$

2. La cryoscopie des solutions correspondant aux minimum et aux maximum de résistivité confirme ces réactions.

Le poids moléculaire trouvé est égal, en effet, à celui du composé trihalogéné respectif, correction faite pour le chlorure d'hydrogène présent.

La cryoscopie montre, de plus, que ICl_3 est monomère et dissocié complètement. HCl, monomère non dissocié, se distingue de HBr, dimère avec dissociation partielle.

Les composés trihalogénés sont monomères, ou dimères avec disso-

ciation totale dans ce cas, d'après nos résultats. Cependant, la forme dimère ne semble pas acceptable pour ICl_2Br et $IClBr_2$.

3. La spectrophotométrie a déterminé la densité optique des mixtes préparés par mélange de ICl_3 et HBr, à volume total constant, en solution équimoléculaire de 10^{-3} à 4.10^{-3} mole/l; la longueur d'onde va de 3 000 à 5 000 Å.

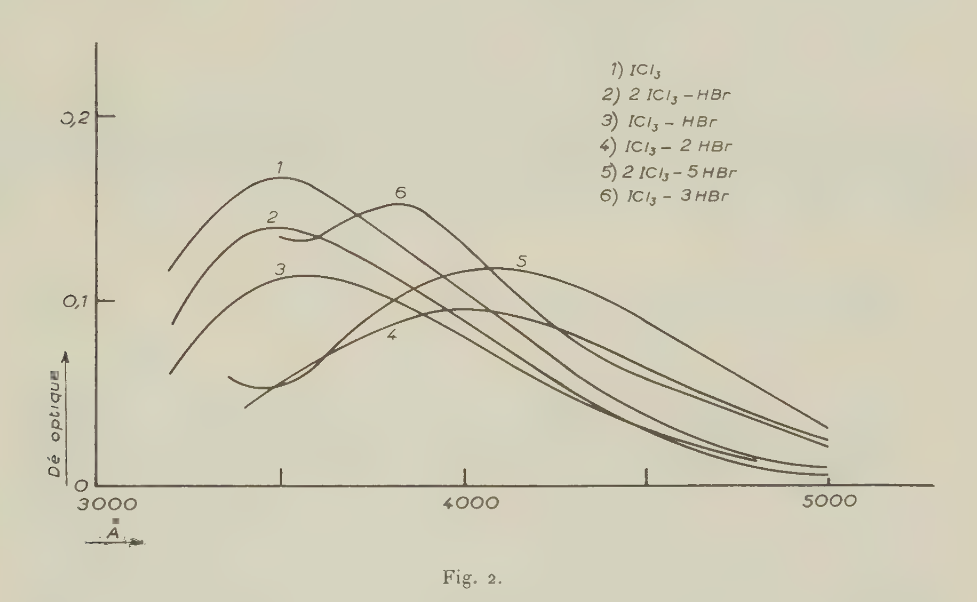


Fig. 2.

Dans les conditions considérées, l'absorption suit la loi de Beer. Les courbes obtenues impliquent des réactions entre ICl_3 et HBr. En effet, les diverses courbes qui traduisent respectivement la variation de la densité optique d'une solution mixte donnée en fonction de la longueur d'onde n'ont pas de point commun (*fig.* 2). De plus, la variation de la densité optique pour une longueur d'onde donnée n'est pas linéaire entre ICl_3 et HBr.

Cependant, pour certaines solutions, l'absorption peut être calculée par additivité, ce qui implique une dissociation des complexes correspondants. Ainsi, les solutions de $IClBr_2$ se comportent comme un mélange de $ICl + Br_2$; de même, les solutions de ICl_2Br ne se distinguent pas du mélange $ICl + BrCl$. Le monochlorure ICl, ainsi détecté, ne préexistait pas dans les solutions; en effet, nos mesures de conductibilité montrent que ICl_3 réagit individuellement sur HBr et non pas comme un mélange $ICl+Cl_2$, qui donnerait Br_2 ou BrCl suivant les proportions des réactifs mis en jeu. Par ailleurs, la formation de BrCl, à partir de Br_2+Cl_2 se manifeste par spectrophotométrie et apparaît totale.

Les phénomènes observés dans ce travail s'interprètent convenablement

comme suit, quand ICl_3 et HBr sont mis en présence comme solutions acétiques :

— réactions par substitution progressive du brome au chlore, avec formation de quatre composés iode-brome-chlore, de stabilité bien différente; le troisième composé $ICl_{1,5}Br_{1,5}$ n'apparaît pas;

— dissociation totale de $IClBr_2$ et ICl_2Br :

$$IClBr_2 \rightarrow ICl + Br_2,$$
$$ICl_2Br \rightarrow ICl + BrCl.$$

Une vérification de cette dissociation est donnée par la conductivité des solutions après précipitation du chlorure d'hydrogène formé; la conductivité est égale à la somme des conductivités des corps formés par dédoublement du complexe.

(*) Séance du 16 juin 1958.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transposition homoallylique des benzobicyclo-*(0, 1, 4) *heptène*-3 *ols*-2. Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Marc Julia** et **Chanh Huynh**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quelques tétralols cyclopropaniques du type (VI) ont été traités en milieu acide. Il est montré que leurs produits de transposition, les carbinols primaires (VII) et secondaires (X) dérivent du dihydronaphtalène et du benzocycloheptadiène respectivement.

A la suite des transformations cholestérol-*i*.cholestérol ([1]), la transposition dite homoallylique a été étudiée par d'assez nombreux auteurs ([2]). Les carbinols cyclopropaniques conduisent en général à des carbinols oléfiniques ou à leurs dérivés. Si l'un des carbones du cyclopropane est substitué par un groupe éther comme dans le cas des carbinols phénoxy-2 cyclopropaniques, la transposition homoallylique devient alors une préparation récemment décrite d'aldéhydes éthyléniques ([3]).

```
     |  |            |   |     |            |  |       |
 —C=C—C—      ⇌   —C—C———C—    ⇌   —C=C      C—Y   (X = OH),
  —C/              X  \   /           \    /\      (Y = OH, Cl, ...).
   |                   C               C
   Y
```

Le schéma précédent montre que le noyau cyclopropane peut théoriquement s'ouvrir de deux manières différentes selon la nature des substituants carbonés. Les exemples actuellement connus ([2]) ne mettaient pas encore en évidence la possibilité d'ouverture du noyau cyclopropane dans les deux sens, car les divers cas étudiés jusqu'à présent surtout en série aliphatique conduisaient toujours

à un seul produit de coupure. La présente Note montre qu'il est maintenant possible d'obtenir les deux produits (VII) et (X) de la transposition homoallylique des tétralols cyclopropaniques (VI).

Nous avons préparé les benzobicyclo-(0.1.4) heptène-3 ols-2 (VI) selon une méthode antérieurement décrite [4]. Le cétoester (I, $R=C_2H_5$) F 48°, est aisément accessible en trois étapes à partir du *p*-xylène [5], [6]. Après cétalisation de la fonction cétone, l'ester est réduit par l'hydrure de lithium aluminium (HLA) en cétol (II), dont le tosylate F 113°, est cyclisé par le méthylate de sodium en tétralone cyclopropanique (V), E_3 140°, n_D^{19} 1,5796; λ_{max} 247 mμ (log ε 4,00) et 295 mμ (log ε 3,22); semicarbazone (SC) F 191°, λ_{max} 277 mμ (log ε 4,20); dinitro-2.4 phénylhydrazone (2.4-DNP) F 269°. La cétone (V) est

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII

isomérisée par l'amylate tertiaire de sodium en méthylbenzocycloheptadiénone (IX), E_2 123°, n_D^{19} 1,5993, λ_{max} 234 mμ (log ε 4,47), 262 mμ (3,74) et 328 mμ (3,39); SC, F 192°, λ_{max} 246 mμ (log ε 4,38) avec palier vers 270 mμ (4,11); 2.4-DNP, F 225°. La cétone (V) est réduite par HLA en tétralol cyclopropanique (VI, $R=CH_3$), F 99°, $C_{12}H_{14}O$ (trouvé % C 82,9; H 8,2); phényluréthanne (PU) F 162°. Le carbinol (VI, R=H) fond à 85°; PU, F 143°.

Les benzobicyclo-(0.1.4) hepténols (VI) traités par l'acide acétique avec un peu d'acide sulfurique à chaud conduisent après saponification aux carbinols primaires dihydronaphtaléniques (VII, R=H et $R=CH_3$) avec des rendements de 45 et 35 % respectivement. Les carbinols éthyléniques (VII) sont hydrogénés catalytiquement en carbinols tétraliniques (IV, R=H) PU, F 76°, $C_{18}H_{19}O_2N$ (trouvé %, C 76,7; H 6,7) et (IV, $R=CH_3$) F 73°, $C_{12}H_{16}O$ (trouvé % C 81,8; H 9,1), PU, F 100°. Ces derniers composés (IV) sont identiques à ceux obtenus à partir des cétoesters (I) par hydrogénolyse catalytique en esters (III) et

réduction à l'aide de HLA. Finalement, les carbinols (IV) sont oxydés par le trioxyde de chrome en aldéhydes (VIII, R=H) SC, F 192° [7]; 2.4-DNP, F 178°, et (VIII, $R=CH_3$) 2.4-DNP, F 183°.

			Trouvé %. C.	H.	N.	Et OH λ_{max} (mμ).	log ε.
[(VII) R=H]............	$É_{0,05}$ 95°	–	–	–	–	258	4,00
Phényluréthanne (PU)....	F 102°	$C_{18}H_{17}O_2N$	77,3	6,2	–	258	4,04
[(VII) $R=CH_3$]..........	F 73°	$C_{12}H_{14}O$	82,8	8,2	–	262	3,98
PU....................	F 116°	$C_{19}H_{19}O_2N$	78,1	6,7	4,8	262	4,10
PU de [(X) R=H]	F 77°	$C_{18}H_{17}O_2N$	77,5	6,1	5,2	238	4,50
[(X) $R=CH_3$]...........	F 58°	$C_{12}C_{14}O$	82,5	8,0	–	252	4,10
PU....................	F 134°	$C_{19}H_{19}O_2N$	77,8	6,6	4,8	238	4,46

En traitant une solution éthérée des benzobicyclohepténols (VI) par l'acide sulfurique dilué à température ordinaire, on obtient un mélange de carbinols qui sont séparés par chromatographie sur alumine. Dans le cas de [(VI) R=H], on élue d'abord le benzocycloheptadiénol [(X) R=H] avec un rendement de 40 %; puis le carbinol primaire [(VII) R=H] (Rdt 12 %). Traité de la même manière, le carbinol cyclopropanique [(VI) $R=CH_3$] conduit à un mélange dans lequel le méthylbenzocycloheptadiénol [(X) $R=CH_3$] prédomine dans des proportions similaires. La constitution du benzocycloheptadiénol [(X), R=H] est vérifiée par hydrogénation catalytique en benzocyclohepténol [(XI) R=H], F 69°; PU, F 130°; $C_{18}H_{19}O_2N$ (trouvé %, C 77,0; H 6,7; N 5,1). Ces derniers corps sont identiques à ceux obtenus récemment selon des méthodes différentes par les groupes de R. Huisgen et K. Schofield [8]. Le carbinol éthylénique [(X) $R=CH_3$] est aussi hydrogéné en benzocyclohepténol [(XI), $R=CH_3$], F 57°; PU, F 153°, $C_{19}H_{21}O_2N$ (trouvé %, C 77,4; H 6,9; N 4,8). Les benzocyclohepténols (XI) sont enfin oxydés par le trioxyde de chrome en cétones correspondantes [(XII) R=H], 2.4-DNP, F 168° [9] et [(XII) $R=CH_3$], 2.4-DNP, F 194°.

Les méthodes précédentes de transposition acide rendent maintenant les alcools β, γ-éthyléniques des types VII ou X relativement accessibles. D'autres catalyseurs acides sont maintenant à l'étude ainsi que les propriétés d'autres benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténols substitués, afin d'obtenir quelques précisions sur l'orientation du groupement hydroxyle par rapport au cyclopropane.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) Dont on trouve un historique détaillé dans L. F. et M. FIESER, *Natural products related to phenanthrene*, p. 256, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1949.

(2) Par exemple T. A. FAVORSKAYA, *J. Gen. Chem.* (*U. S. R. R.*), 11, 1941, p. 1246; *Chem. Abstr.*, 39, 1945, p. 4047; H. M. WALBORSKY et F. M. HORNYAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6396; W. J. CLOSE, *ibid.*, 79, 1957, p. 1455.

(3) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246.

([4]) S. JULIA, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 882; S. JULIA et Y. BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1340 et 1347.

([5]) H. SHECHTER et H. C. BARKER, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1473.

([6]) R. D. HAWORTH, B. JONES et Y. M. WAY, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 10.

([7]) M. G. J. BEETS et H. VAN ESSEN, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 70, 1952, p. 343.

([8]) Qui nous en avaient envoyé les échantillons; R. HUISGEN et G. SEIDL, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 357; T. A. CRABB et K. SCHOFIELD, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 102.

([9]) G. A. PAGE et D. S. TARBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2053.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

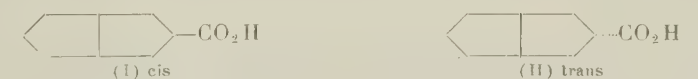
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des carboxy-3 et amino-3 cis-bicyclo-[3.3.0] octanes.* Note (*) de MM. **ROBERT GRANGER**, **PIERRE F. G. NAU** et Mme **JOSETTE NAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux acides cis-bicyclo-[3.3.0] octane-carboxyliques-3 et les deux cis-bicyclo-[3.3.0] octylamines-3 cis et trans ont été obtenus; l'acide et l'amine de même configuration ont été reliés par la réaction de Schmidt.

Dans une précédente Note ([1]), nous avions fait connaître la stéréochimie des carboxy-2 et amino-2 cis-bicyclo-[3.3.0] octanes. Des recherches analogues nous permettent d'établir celle des acides et des amines dérivés de la position 3 du cis-bicyclo-[3.3.0] octane.

Ces nouveaux composés ont été obtenus à partir de la cis-bicyclo-[3.3.0] octanone-3, préparée selon la méthode de R. P. Linstead et E. M. Meade ([2]), en tenant compte des améliorations apportées à divers stades de la synthèse ([3]).

1. *Carboxy-3 bicyclo-[3.3.0] octanes.* — Les deux acides stéréoisomères répondent aux formules (I) et (II) :



1° *Acide cis* (I). — L'action de l'acide cyanhydrique sur la bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (III) conduit à un mélange de cyano-3 bicyclooctanols-3 (IV) (F 57-58°; $É_2$ 118°; Rdt 97 %), qui est déshydraté par le chlorure de thionyle-pyridine en cyano-3 bicyclooctène-2 (V), ($É_{13}$ 110°; $d_{20,3}^{20,3}$ 1,008; $n_D^{20,5}$ 1,4991; Rdt 95 %). Celui-ci est hydraté par chauffage avec une solution de potasse en acide bicyclooctène-2 carboxylique-3 (VI) (F 74-76°; Rdt 93 %) dont l'amide (VII) fond à 102°.

Par hydrogénation au platine d'Adams de cet acide éthylénique, n'apparaît que l'acide cis (I) (F 50-53°; $É_1$ 110°).

Le chlorure d'acide, préparé par action du chlorure de thionyle à froid, traité par l'ammoniaque ou l'aniline donne l'amide cis (VIII) F 153° et l'anilide cis, F 164°.

L'amide cis (VIII) est également obtenu par hydrogénation au platine

d'Adams de l'amide éthylénique (VII). Dans ce cas encore, la réaction est stéréospécifique.

(III) =O → (IV) OH, CN → (V) —CN

→ (VI) —CO_2H → (I) —CO_2H

(VII) —$CONH_2$ → (VIII) —$CONH_2$

Par ailleurs, nous avons constaté que le nitrile-alcool (IV), qui est un mélange de deux stéréoisomères puisqu'il engendre par hydrogénation deux aminométhyl-3 bicyclooctanols-3 ([4]), ne conduit, par hydrolyse chlorhydrique, qu'à un seul acide bicyclo-[3.3.0] octanol-3 carboxylique-3 (F 93°; Rdt 93 %).

2° *Acide trans* (II). — *a*. Le bicyclooctanol-3 (IX), provenant de l'hydrogénation au nickel Raney de la cétone (III), traité par le tribromure de phosphore, donne le bromo-3 cis-bicyclooctane (X) ($É_{20}$ 95-97°; d_{20}^{20} 1,282; $n_D^{20,5}$ 1,5084).

Le magnésien correspondant fixe l'anhydride carbonique; l'acide qui en résulte est constitué essentiellement par l'isomère trans :

(IX) OH → (X) Br → (II) —CO_2H

Bien que le rendement soit faible (29 à 37 %), cette réaction différencie le bromo-3 bicyclooctane du bromo-2 bicyclooctane qui ne nous avait pas permis d'atteindre l'acide ([1]).

L'amide trans F 135-136° et l'anilide trans F 155° ont été formés à partir du chlorure d'acide préparé à froid par action du chlorure de thionyle. Plusieurs cristallisations ont été nécessaires pour les obtenir à l'état de pureté. Néanmoins, les isomères cis n'ont pu être isolés au cours de ces fractionnements répétés.

b. L'acide trans résulte également de l'épimérisation de l'acide cis, d'après les deux procédés suivants :

α. Le bicyclo-octanecarboxylate-3 de méthyle cis, préparé par action du diazométhane sur l'acide cis (I), est chauffé 8 h sous reflux avec une solution de méthoxyde de sodium à 10 %. Après saponification, on obtient le mélange des acides cis et trans, F 25-30°, renfermant surtout ce dernier.

Par cristallisation fractionnée de l'amide formé à froid, on sépare l'amide trans, F 136°, à côté d'une petite quantité d'amide cis, F 153°. De même, l'anilide trans, F 155°, a été isolé du mélange.

β. L'épimérisation a également été effectuée par chauffage prolongé à

l'ébullition de l'acide cis avec le chlorure de thionyle, suivi de la distillation du chlorure d'acide. Toutefois, l'inversion de configuration est moins importante; en effet, le chlorure d'acide engendre un amide, F 149°, constitué en majeure partie par l'isomère cis, F 153°; l'isomère trans, F 136° n'est décelé qu'en très faible quantité en queue de cristallisation.

2. *Amino-3 bicyclo-*[3.3.0] *octanes.* — Le mélange des deux isomères cis et trans (É_{13} 75-77°; $n_D^{21,5}$ 1,4837) résulte de l'hydrogénation au nickel Raney de la bicyclo-[3.3.0] octanone-oxime-3 (XI), F 47°, É_2 102-103°; l'isomère cis (XII) (dér. benzoylé F 157°) est plus abondant que le trans (XIII) (dér. benzoylé F 124°).

Grâce à la réaction de Schmidt, qui maintient la configuration, l'amine cis (XII) est reliée à l'acide cis (I) (amide F 153°) et l'amine trans (XIII) à l'acide trans (II) (amide F 136°).

=N—OH (XI) → —NH_2 (XII) ← —CO_2H (I)

→ —NH_2 (XIII) ← —CO_2H (II)

En conclusion, l'acide et l'amine angulaires ayant été décrits (5), les cinq acides et les cinq amines cis-bicyclooctaniques sont désormais connus.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2315.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 935.

(3) J. W. BARRETT et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 436; J. D. ROBERTS et W. F. GORHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2278; S. DEV, *J. Indian Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 815.

(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.

(5) A. C. COPE et E. S. GRAHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4702; A. C. COPE, E. S. GRAHAM et D. J. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6159.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation duplicative de l'α-butynal.*

Note (*) de M. **MARC HENRI DURAND**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'α-butynal $CH_3C \equiv C.CHO$, hydrogéné chimiquement, en milieu acide donne le glycol diacétylénique de duplication, l'octadiyne-2.6 diol-4.5 $C_8H_{10}O_2$.

L'hydrogénation de l'α-butynal par l'hydrogène naissant (zinc et acide acétique) a déjà été essayée en partant de son acétal diéthylique (1), mais le glycol n'a pu être obtenu parce que l'acétal résiste à l'hydrolyse dans les conditions de la réaction de réduction.

L'acétal diéthylique du butynal a été préparé par condensation du dérivé magnésien du propyne avec l'orthoformiate d'éthyle ([2]). L'acétal a été hydrolysé par une solution aqueuse d'acide oxalique sous azote, en présence d'hydroquinone, à 70° environ et en agitant vivement pendant plusieurs heures. Sans chercher à extraire le butynal du mélange obtenu, on a ajouté un excès de poudre de zinc et en maintenant la température vers — 10°, on a laissé tomber goutte à goutte l'acide acétique, une agitation vigoureuse étant maintenue une dizaine d'heures. Après filtration, neutralisation et extraction à l'éther, on a séché sur carbonate de potassium et distillé. On a obtenu :

1° du butyne-2 ol-1 $CH_3.C \equiv C.CH_2OH$ ([3]), ([4]) identifié par ses constantes. Rdt 3 à 5 % ;

2° un peu de diéthoxy-1.1 butyne-2 $CH_3.C \equiv C.CH(OC_2H_5)_2$ non attaqué $É_{14}$ 60-61° ; n_D^{16} 1,427 ; d_4^{16} 0,904 ; Rdt 10 %. Il est remarquable qu'il reste autant d'acétal malgré le traitement d'hydrolyse à chaud, suivi du long séjour en milieu acide à froid ;

3° un liquide visqueux, très faiblement coloré en jaune, $E_{0,1}$ 80° environ avec un rendement de l'ordre de 10 %. Ce liquide paraît être constitué principalement par le glycol de duplication, l'octadiyne-2.6 diol-4.5 sous forme racémique, comme le montre l'obtention d'une bis-phényluréthanne nettement caractérisée (*voir* plus loin) mais les constantes mesurées et les résultats d'analyse montrent qu'il n'est pas pur et nous n'avons pas réussi jusqu'ici à le purifier davantage ;

4° du liquide visqueux restant dans le ballon se sépare lentement un solide qui après plusieurs recristallisations dans des mélanges éther-éther de pétrole fond à 116°. C'est la forme inactive par compensation (forme méso) du glycol de duplication comme le montre l'étude ci-après. Rdt 10 % environ.

Analyse : calculé %, C 69,54 ; H 7,29 ; trouvé %, C 69,25 ; H 7,23.

L'étude du spectre infrarouge, due à L. Henry, au laboratoire de M. Barchewitz, a mis en évidence la fonction oxhydrile (une bande vers 3 200 cm^{-1}) et la fonction acétylénique disubstituée (trois bandes à 2 230, 2 240 et 2 280 cm^{-1}). Au lieu de deux fréquences observées généralement pour les composés acétyléniques disubstitués, il y en a trois. On remarque également deux bandes à 1 140 et 1 150 cm^{-1} dont l'écartement est le même que celui de deux des bandes acétyléniques. Ceci montre que les bandes multiples observées dans la région de 2 200 cm^{-1} sont dues à une résonance du type Fermi. Dans le cas du diphényl-1.6 hexadiyne-1.5 diol-3.4 ([5]) on n'observe qu'une seule bande dans la région acétylénique à 2 050 cm^{-1} et il n'y a pas de bande dans la région 1 150 cm^{-1} dont l'intensité soit comparable à celle observée pour l'octadiyne diol.

Pour établir la structure du glycol forme méso, qu'on a bien pur, on fait une hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique. On obtient avec un rendement

presque quantitatif l'octanediol méso $C_3H_7.CHOH.CHOH.C_3H_7$ caractérisé par son point de fusion 123° [6]. Cette opération constitue en même temps un dosage approximatif des deux triples liaisons. Pour un volume calculé d'hydrogène à fixer de 580 ml, en tenant compte de toutes les corrections, on fixe 560 ml.

La semi-hydrogénation du glycol a été tentée avec le nickel de Raney, mais le liquide sirupeux obtenu n'a pas cristallisé. En reprenant la même opération avec le palladium de Lindlar [8], on a pu faire cristalliser au bout de quelques jours, un solide blanc F 47° (pour 48°). C'est donc la forme méso du dipropénylglycol isolée bar J. Wiemann [7].

Pour caractériser les glycols diacétyléniques méso et racémique, les dérivés cristallisés suivants ont été préparés :

1° Le di-ester benzoïque du glycol méso s'obtient facilement par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Il fond à 119°-120° après recristallisation dans l'alcool.

Analyse : calculé %, C 76,28; H 5,23; trouvé %, C 76,07; H 5,41.

Le di-ester benzoïque du glycol racémique n'a pas cristallisé.

2° Les bis-phényluréthannes des deux formes se font en chauffant une semaine le glycol et l'isocyanate de phényle dans l'éther absolu. Elles sont recristallisées dans l'alcool. Il est surprenant de constater que le dérivé du glycol méso fond plus bas, à 166°, que celui du glycol racémique : 187°.

Analyse : formule brute $C_{22}H_{20}O_4N_2$:

C %, calculé : 70,20; trouvé : méso 70,22; racém. 69,92.

H %, calculé : 5,35; trouvé : méso 5,41; racém. 5,46.

N %, calculé : 7,44; trouvé : méso 7,53; racém. 7,62.

Les résultats de l'étude sur l'hydrogénation chimique de l'α-butynal joints à ceux obtenus avec l'aldéhyde phénylpropargylique [5] $C_6H_5.C\equiv C.CHO$ et avec l'α-hexynal, l'α-heptynal et l'α-octynal [9] montrent que les aldéhydes α-acétyléniques se comportent au cours de l'hydrogénation chimique en milieu acide comme les aldéhydes α-éthyléniques et les aldéhydes aromatiques juxtanucléaires. Il se forme très peu d'alcool α-acétylénique et le glycol diacétylénique de duplication s'obtient avec des rendements de l'ordre de 30 %, généralement sous les deux formes diastéréoisomères sauf dans le cas de l'aldéhyde phénylpropargylique où l'on n'obtient que la forme méso.

(*) Séance du 16 juin 1958.

[1] M. Chapron, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1951.

[2] P. L. Viguier, *Ann. Chim.*, 28, 1913, p. 433.

[3] M. Yvon, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 748.

[4] Lewis F. Hatch et V. Chiola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 361.

[5] M. H. Durand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1562.

[6] L. Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906, p. 646.

[7] J. Wiemann, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1654.

[8] H. LINDLAR, *Helv. Chem. Acta*, 35, 1952, p. 446.
[9] L. PIAUX et M. H. DURAND, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.

(Laboratoire de Chimie III, P. C. B., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Colorants azoïques dérivés du nitro-5 diméthyl-1.2 benzimidazole.* Note (*) de Mlle **MARIE-THÉRÈSE LE BRIS** et M. **HENRI WAHL**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la préparation, par différentes méthodes, de colorants mono et disazoïques, dérivés du nitrodiméthylbenzimidazole et des sels de nitrotriméthylbenzimidazolium.

Poursuivant l'étude de la copulation des diazoïques sur les groupes méthyles réactifs accolés aux divers hétérocycles, il était important d'éclaircir les divergences entre les résultats obtenus par Poray-Kochitz et Mouravich [1], dans la série du nitro-5 méthyl-2 benzimidazole, et les nôtres.

De même que dans les autres séries [2], les colorants monoazoïques ne pouvant facilement être isolés à l'état pur par copulation, nous avons eu recours à des procédés indirects, qui permettent d'affirmer sans ambiguïté la structure des produits, et qui montrent la tautomérie des monoazoïques avec les hydrazones correspondantes.

Le nitro-5 diméthyl-1.2 benzimidazole (I), préparé à l'état pur par cyclisation de la nitro-4 N_1-méthyl *o*-phénylènediamine [3], fournit, sous l'action de l'anhydride sélénieux, au sein du toluène bouillant, un rendement de 93 % en nitro-5 méthyl-1 benzimidazole aldéhyde-2 (II), non décrit jusqu'ici : bâtonnets incolores (benzène) F 188°,5 [formule brute : $C_9H_7O_3N_3$; P. M. 205. Analyse : calculé %, N 20,49 ; C 52,68 ; H 3,41 ; trouvé %, N 20,87 ; C 52,60 ; H 3,88]. Il a été caractérisé par son oxime : tablettes ocres (diméthylformamide/eau) F 251° [$C_9H_8O_3N_4$; P. M. 220 ; Calculé %, N 25,45 ; C 49,09 ; H 3,64 ; trouvé %, N 25,29 ; C 48,70 ; H 3,96].

Les arylhydrazines réagissent sur cet aldéhyde en donnant naissance aux hydrazones (III), tautomères des monoazoïques (III'); on a ainsi préparé la phénylhydrazone ou phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole (III', $R=C_6H_5$) : aiguilles jaunes (acide acétique) F 267°,5 ; [$C_{15}H_{13}O_2N_5$; P. M. 295 ; calculé %, C 61,02 ; H 4,41 ; trouvé %, C 60,84 ; H 5,09] ; λ_m (butanol) 390 mμ ; ε_m 2,925.10^4 et le *p*-nitrophénylhydrazone ou *p*-nitrophénylazométhy-lène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole (III', $R=C_6H_4NO_2$) bâtonnets jaune orangé (diméthylformamide ou pyridine) F 293-295° [$C_{15}H_{12}O_4N_6$; P. M. 340 ; calculé %, N 24,71 ; C 52,94 ; H 3,53 ; trouvé %, N 24,60 ; C 52,77 ; H 3,45] ; λ_m (butanol) 398 mμ ; ε 5,43.10^4.

On aboutit au même aldéhyde, en suivant la méthode de Ried [4], qui

consiste à préparer d'abord un sel de N-(méthylène-2 méthyl-1 nitro-5 benzimidazole) pyridinium (VIII), en condensant le nitro-5 diméthylbenzimidazole avec la pyridine en présence d'iode; ce sel, sous l'action oxydante d'un excès de nitrosodiméthylaniline, conduit à la *p*-diméthylaminophénylnitrone du méthyl-1 nitro-5 benzimidazole aldéhyde-2(IX) : tablettes rectangulaires rouge orangé (diméthylformamide) F 234°. [$C_{17}H_{17}O_3N_5$; P. M. 339; calculé %, N 20,64; C 60,19; H 5,01; trouvé %, N 20,64; C 59,96; H 5,08]. Cette nitrone libère l'aldéhyde par hydrolyse.

Les monoazoïques ci-dessus sont facilement alcoylés par chauffage avec le sulfate ou l'iodure de méthyle et conduisent respectivement, après alcalinisation, à :

— la phénylazométhylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (IV', $R=C_6H_5$) : bâtonnets bruns à reflets violacés (pyridine aqueuse) F 270°. $C_{16}H_{15}O_2N_5$; P. M. 309; calculé %, N 22,65; C 62,14; H 4,85; trouvé %, N 22,56; C 62,12; H 4,40]; λ_m (pyridine) 428 et 495 mμ; ε respectivement 2,21 et $2,54.10^4$;

— la *p*-nitrophénylazométhylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (IV', $R=C_6H_4NO_2$) : aiguilles vert foncé à reflets métalliques (pyridine) F 293°. [$C_{16}H_{14}O_4N_6$; P. M. 354; calculé %, N 23,73; trouvé %, N 23,77] λ_m (pyridine) 565 mμ; ε $6,75.10^4$.

Ces composés alcoylés peuvent être également obtenus directement à partir des sels de benzimidazolium (VI), par l'intermédiaire de l'azométhine (VII),

ou méthylsulfate de *p*-diméthylaminoanile de nitro-5 diméthyl-1.3 méthylal-2 benzimidazolium : bâtonnets vert foncé (méthanol) F 255° [$C_{19}H_{23}O_6N_5S$; P. M. 449; calculé %, N 15,59; C 50,08; H 5,12; trouvé %, N 15,75; C 50,02; H 6,58]; λ_m (éthanol) 520 mμ; ε 3,50.10⁴. Nous nous sommes assurés, par la comparaison des points de fusion et des spectres d'absorption, de l'identité des produits obtenus par l'une ou l'autre de ces voies.

La *p*-nitrophénylhydrazone précédente (IV, R=$C_6H_4NO_2$), est d'autre part, capable de réagir avec le diazoïque de la *p*-nitraniline, pour donner un composé disazoïque, qui s'est révélé identique au produit de copulation directe du même diazoïque sur les sels de nitro-triméthylbenzimidazolium; ce colorant constitue la bis (*p*-nitrophénylazo) méthylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (V, R=$C_6H_4NO_2$) : tablettes vert foncé à reflets mordorés (pyridine aqueuse) F 250° [$C_{22}H_{17}O_6N_9$; P. M. 503; calculé %, N 25,05; trouvé %, N 25,20]. λ_m (pyridine) 574 mμ; ε 6,61.10⁴.

De plus, on a préparé par double copulation directe sur le même sel (VI) :

— la bis-(*p* méthoxyphénylazo) méthylène-2 diméthyl-1.3 nitro-5 benzimidazoline (V, R = $C_6H_4OCH_3$) tablettes vert foncé à reflets acier (nitrométhane) F 264° [$C_{24}H_{23}O_4N_7$; P. M. 473; calculé %, N 20,72; trouvé %, N 20,90]; λ_m(dioxanne) 482 mμ; ε 2,40.10⁴.

Ainsi, le nitrodiméthylbenzimidazole, se comporte exactement comme le méthyl-2 benzothiazole, le méthyl-2 benzosélénazole et leur dérivés. L'interprétation donnée par Poray-Kochitz et Mouravich, à savoir qu'il se forme dans cette série des monoazoïques désalcoylés, est erronée; le produit décrit par ces auteurs paraît bien identique au disazoïque ci-dessus (V, R = $C_6H_4NO_2$). Le seul dosage d'azote, effectué par Poray-Kochitz et Mouravich, ne permet pas de conclusion valable (N % calculé : monoazoïque alcoylé 23,73; monoazoïque désalcoylé 24,71; disazoïque 25,05; trouvé par Poray-Kochitz 24,8-24,91). La persistance du groupe alcoyle lié à l'azote est d'ailleurs confirmée par le dosage des groupes méthylimides, qui nous a donné : 1,88, au lieu de 1 théorique pour le produit désalcoylé et 2 pour le produit alcoylé.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *J. Gen. Chem. Soc. U. R. S. S.*, 23, 1953, p. 835; H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 321.

(2) Le Bris et Wahl, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2058.

(3) Fries, *Lieb. Ann.*, 454, 1927, p. 219.

(4) Ried et Bender, *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 89, 1956, p. 1893; Ried et Gross; *ibid.*, 90, 1957, p. 2646.

(*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'anhydride hexabromonaphtalique et ses propriétés complexantes*, Note de MM. **N. P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que l'action du brome sur l'anhydride naphtalique, au sein de l'oléum sulfurique à chaud, conduit à l'anhydride hexabromonaphtalique; d'autre part, ce dernier corps constitue un excellent « accepteur » d'électrons, et fournit, avec de nombreux composés polycycliques aromatiques ou hétérocycliques, des combinaisons moléculaires fortement colorées.

On sait que les anhydrides phtaliques tétrahalogénés sont des « accepteurs » d'électrons très actifs, et, de ce fait, ils fournissent facilement avec les « donneurs » d'électrons que sont les hydrocarbures aromatiques et leurs analogues hétérocycliques, des combinaisons d'addition colorées ([1]). Et, dans plusieurs Mémoires antérieurs ([2]), nous avons pu montrer le parti qu'on peut tirer de ces propriétés pour l'utilisation des anhydrides phtaliques tétrahalogénés pour la caractérisation et la séparation analytiques de composés polycycliques variés. Au cours de ces recherches, nous avions pu observer que ces anhydrides sont plus intéressants, de ce point de vue, que leurs analogues moins halogénés (par exemple les anhydrides phtaliques mono- ou dihalogénés); il apparaît ainsi que les propriétés complexantes des anhydrides d'acides sont une fonction croissante du nombre des atomes d'halogènes contenus dans la molécule de ces « accepteurs » d'électrons.

Ces considérations nous ont amenés à prévoir que des anhydrides de diacides encore plus fortement halogénés que les anhydrides tétrachloro- et tétrabromophtaliques pourraient être des « accepteurs » d'électrons encore plus actifs que ces derniers corps. Afin de soumettre cette prévision à l'épreuve de l'expérience, nous avons préparé et étudié l'anhydride hexabromonaphtalique (II). Nous avons constaté que ce composé peut être préparé assez aisément en faisant réagir un excès de brome sur l'anhydride naphtalique (I) au sein de l'oléum sulfurique, et à chaud. La méthode utilisée est la suivante :

On dissout 20 g d'anhydride naphtalique dans 187 g d'oléum à 65 %, et l'on ajoute, par petites portions, 97 g de brome; on chauffe ensuite 3 h vers 180°, puis vers 200° pendant 30 mn, et, après complet refroidissement, on verse avec précaution sur de la glace pilée. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'eau, et recristallisé deux fois dans l'acide acétique;

(I) (II)

l'*anhydride hexabromonaphalique* ainsi obtenu se présente sous la forme de microcristaux presque incolores, F 267° (décomp. > 255°), très peu solubles dans les solvants usuels ($C_{12}O_3Br_6$, calculé %, C 21,4 et H 0,0; trouvé %, C 21,7 et H 0,0).

Conformément à notre attente, l'anhydride hexabromonaphtalique se comporte comme un excellent « accepteur » d'électrons, et fournit avec de nombreux hydrocarbures aromatiques des complexes très fortement colorés, de type 1 : 1. Voici les propriétés de quelques-uns de ces complexes, préparés, comme d'ordinaire, en milieu acide acétique :

1° *Complexe avec le pyrène* (III) : superbes aiguilles allongées, rouge vif, brillantes, se dissociant partiellement vers 149-150°, point de fusion du pyrène ($C_{28}H_{10}O_3Br_6$, calculé %, C 38,4 et H 1,1; trouvé %, C 38,1 et H 1,3);

2° *Complexe avec l'éthyl-3 pyrène* : paillettes brillantes, rouge vif, fondant vers 101° sans dissociation ($C_{30}H_{14}O_3Br_6$, calculé %, C 39,9 et H 1,6; trouvé %, C 39,8 et H 1,8);

3° *Complexe avec l'anthanthrène* (IV) : fines aiguilles brillantes, vert foncé, F 207° ($C_{34}H_{12}O_3Br_6$, calculé %, C 43,0 et H 1,3; trouvé %, C 42,8 et H 1,3);

4° *Complexe avec le pérylène* (V) : aiguilles brillantes, vert très foncé, F 219°, très stable vis-à-vis des solvants dissociants.

(III) (IV) (V)

Avec les *indoles et les carbazoles polycycliques*, l'anhydride hexabromonaphtalique fournit également des complexes, ceux-ci étant encore plus fortement colorés : par exemple, le complexe avec le benzo-1.2 carbazole (VI) constitue de fines aiguilles violettes, F 194°, et le complexe avec l'indole tétracyclique de formule (VII) se présente sous forme d'aiguilles d'un vert extrêmement foncé, presque noir (F 194°). Enfin, dans la N.N-diméthylaniline et les bases tertiaires analogues, l'anhydride hexabromonaphtalique se dissout avec une coloration violette intense; il est à noter qu'avec l'anhydride tétrabromophtalique, on n'a qu'une coloration orangée.

(VI) (VII)

En conclusion, il semble ainsi démontré que l'accumulation d'atomes de brome sur la molécule de l'anhydride naphtalique conduit à un composé pos-

sédant des propriétés complexantes très intenses, supérieures même à celles des anhydrides phtaliques tétrahalogénés. Les applications analytiques des présentes observations seront exposées dans un autre Recueil.

(1) P. PFEIFFER, *Ber Deutsch. Chem. Ges.*, 51, 1918, p. 1819; N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1056.

(2) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1957, 488; P. JACQUIGNON et N. P. BUU-HOÏ, *Ibid.*, 7, 1957, p. 935; N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Ibid.*, 10, 1957, p. 1272; *Experientia*, 9, 1957, p. 375.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de chlorures métalliques en solution aqueuse comme catalyseur d'alcoylation.* Note de M. **ROBERT JENNY**, présentée par M. Paul Pascal.

Le chlorure de zinc et le chlorure ferrique présentent en solution aqueuse des propriétés catalytiques plus intenses qu'à l'état anhydre. On a pu fixer ainsi des groupements benzyle, cyclohexyle, isopropyle et éthyle sur le benzène.

Le chlorure de zinc et le chlorure ferrique font partie des catalyseurs de Friedel et Crafts, qui trouvent en chimie organique un vaste champ d'application.

Il est bien connu, que ces catalyseurs doivent être utilisés en milieu anhydre. Cependant, nous avons pu mettre en évidence que le chlorure de zinc et le chlorure ferrique conservent non seulement leurs propriétés catalytiques, quand ils se trouvent dissous en phase aqueuse, mais peuvent même présenter une activité catalytique supérieure à celle qu'ils possèdent à l'état anhydre.

Ces solutions aqueuses de chlorures métalliques permettent de réaliser, entre autres, l'alcoylation des composés aromatiques au moyen des agents d'alcoylation classiques : dérivés chlorés, oléfines, alcools. Leur activité catalytique dépend de la concentration en chlorure métallique et en acide chlorhydrique.

Pour illustrer les possibilités de cette nouvelle méthode d'alcoylation, nous présentons quelques résultats qualitatifs obtenus dans l'alcoylation du benzène par divers agents d'alcoylation, en présence de solutions aqueuses de chlorure de zinc et de chlorure ferrique. Dans ce cas, le milieu réactionnel est constitué par deux phases liquides non miscibles, les réactifs et produits organiques d'une part, et la solution aqueuse de catalyseur d'autre part.

Dans les exemples suivants les deux phases liquides sont mises en contact sous bonne agitation, pendant la durée de réaction choisie. Après la réaction les deux couches sont décantées. La couche organique est lavée par

des solutions diluées de carbonate de sodium ou de soude et par l'eau, séchée sur chlorure de calcium et fractionnée par distillation. Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes habituelles.

Diphénylméthane. — Un mélange de 4 moles de benzène et 1 mole de chlorure de benzyle, agité pendant 6 h, à 50°, avec 100 ml de solution commerciale de Cl_2Zn à 70 % en poids, conduit au diphénylméthane avec un rendement de 38 % (par rapport au chlorure de benzyle). En utilisant 100 ml de la même solution aqueuse de Cl_2Zn, mais saturée d'acide chlorhydrique, ce rendement s'élève à 66 % déjà après 3 h à 50°.

Avec le chlorure de zinc anhydre, Friedel et Crafts (1) n'obtinrent qu'un rendement de 30 % en chauffant 12 h à 80°.

Cyclohexylbenzène.— En traitant à 75,° pendant 6 h, un mélange de 2 moles de benzène et 1 mole de chlorcyclohexane par 100 ml de solution aqueuse de Cl_2Zn à 83,5 %, saturée d'acide chlorhydrique, on obtient le cyclohexylbenzène avec un rendement de 50%. En utilisant, dans les mêmes conditions, comme agents d'alcoylation, le cyclohexène et le cyclohexanol, les rendements respectifs en cyclohexylbenzène sont de 43 et de 70 %.

Cumène. — 2 moles de benzène et 1 mole de chlorure d'isopropyle, traitées pendant 4 h à 25° par une solution de chlorure ferrique à 75 %, saturée en acide chlorhydrique, conduisent au cumène avec un rendement de 66 %.

Éthylbenzène. — Un mélange de 3 moles de benzène et de 0,5 mole de chlorure d'éthyle, agité dans un appareillage étanche, pendant 6 h à 50°, avec la solution aqueuse obtenue par la fusion d'une molécule de dihydrate de l'acide chloroferrique $HFeCl_4 2H_2O$, conduit à l'éthylbenzène avec un rendement de 22 %.

Jusqu'à présent, la présence de l'eau était, le plus souvent, évitée dans l'utilisation des catalyseurs de Friedel et Crafts; ce n'est que dans certains cas particuliers : par exemple quand on utilise une oléfine comme réactif, que de faibles quantités d'eau peuvent jouer le rôle de co-catalyseur, mais l'emploi de solutions aqueuses ne semble avoir été signalé que dans le cas du trifluorure de bore (2).

En fait, comme nous l'avons vu, les solutions aqueuses de chlorures métalliques permettent d'effectuer aussi bien la fixation relativement facile d'un substituant benzyle sur la molécule de benzène, que la fixation plus difficile de substituants alcoyle secondaire et même primaire.

Les études en cours visent à étendre l'utilisation de solutions aqueuses à d'autres halogénures métalliques et à d'autres réactions organiques.

(1) C. Friedel et J. M. Crafts, *Ann. Chim.*, (6), 1, 1884, p. 449.

(2) H. S. Booth et D. R. Martin, *Boron Trifluoride and its derivatives*, John Wiley, 1949, p. 203.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur la stratigraphie du Nummulitique dans le domaine pyrénéen occidental (versant espagnol).* Note (*) de M. **Jean-Philippe Mangin**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans les Pyrénées espagnoles et la bordure septentrionale du bassin de l'Ebre, les affleurements du Nummulitique s'étendent sur une largeur de 50 à 80 km. La partie située à l'Ouest du rio Aragon fournit un échantillon suffisant des faciès très variés de l'Éocène et de l'Oligocène. Près de 300 coupes ont été levées dans ce domaine dont un bon nombre vont, sans hiatus, du Maestrichtien à l'Oligocène supérieur. L'étude a été basée essentiellement sur la Micropaléontologie et la Sédimentologie.

Pour situer plus aisément les niveaux des séries décrites ici, j'ai employé les noms de certains étages classiques répondant à la définition originale de d'Orbigny; leur choix a suivi une étude critique détaillée et répond à des impératifs qui seront exposés ultérieurement.

Les affleurements se répartissent selon deux types distincts : un faciès néritique et un faciès plus pélagique. Seur le premier est évoqué ici; une description du Nummulitique de faciès pélagique sera donnée ensuite avec les conclusions paléogéographiques qui en résultent.

Crétacé supérieur. — Le Maestrichtien est représenté par le calcaire « nankin » des Petites-Pyrénées, avec la faune classique de ce niveau. Latéralement, en faciès continental, le Maestrichtien forme la base du complexe *Garumnien*; il est alors représenté par des argiles rutilantes, des grès versicolores et de rares calcaires d'eau douce. *Ce faciès monte plus ou moins haut dans la série de l'Éocène inférieur*, ainsi que le montrent les passages latéraux et, au plus, jusqu'au Cuisien. Il n'est donc pas cantonné au seul Maestrichtien comme le supposent certains auteurs de langue espagnole, ce qui les amène, dans bien des cas, à douter de la présence de l'Éocène inférieur. Sa présence est un précieux fil conducteur pour la paléogéographie.

L'Éocène inférieur (épaisseur totale variant de 200 à 800 m) comprend :

1° *Le Danien* figure sous forme de bancs de calcaires lithographiques avec des Milioles, des Algues, des Mollusques et, très rarement, des Globigérines à test mince qui confirment l'attribution stratigraphique de ces niveaux, vérifiée d'ailleurs par les passages latéraux. Ce calcaire est très fréquemment dolomitisé (Mangin, 1955).

2° *Le Montien* se compose généralement de deux niveaux : *a.* un complexe de calcaires crayeux, colitiques avec cimentation dolomitique secondaire. Rares Miliolidés; *b.* un niveau calcaire très caractérisé à *Lithothamnium*, avec *Discocyclina seunesi*, *Rotalia trochidiformis*, *Operculina* « *heberti* » et *Planorbulina* sp. Ces niveaux passent souvent latéralement à des formations à Polypiers et à des calcaires *à Microcodium*.

3° *Le Landénien* est formé du cycle sédimentaire classique : *a.* A la base, une trilogie calcaire avec d'abord des Miliolidés et des Rotaliformes du groupe *Miscellanea*, puis un

horizon à Alvéolines allongées, très déformées, d'espèce inconnue, avec une très petite espèce d'*Opertorbitolites*; enfin, un niveau à Miliolidés, *Fallotella alavensis*, *Alveolina ovulum* (= *A. primæva?*). Cet ensemble, généralement de calcaires purs, peut cependant se charger de débris de quartz selon les gisements; *b*. Au sommet, un mince horizon de grès, parfois à dragées, passant souvent inaperçu et quelquefois remplacé par une lumachelle de *Ostrea perangusta* ou *O. uncifera*.

4° *Le Cuisien* est toujours un calcaire pur à Alvéolines du grand groupe de *A. oblongua* avec des formes flosculinisées. Il s'y joint *Opertorbitolites douvillei* typique et, au sommet, *Nummulites globulus* et *N. atacicus*, avec une forme intermédiaire entre *Orbitolites* et *Opertorbitolites*. Les niveaux terminaux se chargent de quartz, et un niveau à dragées termine l'étage.

C'est ici que, dans l'histoire de la chaîne, se place un épisode épirogénique assez important qui n'est que l'aboutissement des « mouvements prémonitoires » de la fin du Crétacé et du Landénien supérieur. Cet épisode produit des déformations à grand rayon de courbure, suivies d'une érosion continentale ou sous-marine plus ou moins notable. Elle précède le début du Lutétien.

L'Éocène moyen :

5° *Le Lutétien*, étage du calcaire à grandes Nummulites, est presque toujours transgressif; il recouvre en discordance plus ou moins marquée les dépôts antérieurs. Cette transgressivité ne permet pas, dans le domaine pyrénéen, ni semble-t-il dans la localité-type, de définir, à coup sûr, un Lutétien inférieur certain. D'ailleurs, au moins dans le domaine étudié, l'allure para-récifale des dépôts rend difficile une division générale en zones dont la répartition varie avec celle des récifs. L'étagement dans le temps des faunes citées ici est celui des coupes les plus complètes. L'épaisseur est trop variable pour permettre d'affirmer une moyenne.

a. Le niveau de base est parfois congloméré avec, dans le ciment, *N. millecaput* et *A. elongata* (petites formes) et des galets de l'Éocène inférieur. Quelquefois, c'est un grès à Alvéolines cuisiennes remaniées.

b. Viennent ensuite des calcaires à Algues, *N. millecaput* et *Fabiania* cf. *cubensis* dont c'est ici la première apparition dans la série, *Eorupertia* gr. *magna* et des Discocyclines parmi lesquelles *D. scalaris*, *D. archiaci* et sa variété *bartolomei*, *D. douvillei*.

c. Calcaires à Mélobésiées, *A. elongata* et *A. gigantea*, « *Sphærogypsina* », grands *Operculinoides*, Assilines de grande taille et Nummulites du groupe *aturicus*, avec intercalations de récifs de polypiers et de luchamelles de Pectens et de Brachiopodes.

Après ce niveau, vient une épaisse série (300 m) de calcaires en plaquettes et de marnes gréseuses passant peu à peu aux marnes bartoniennes. La faune est un mélange d'espèces lutétiennes et bartoniennes. Bien que le terme Auversien ait été rejeté, il apparaît commode de l'utiliser momentanément ici.

6° *Auversien* (sens de J. Boussac). Alternance de calcaires gréseux en plaquettes et de marnes gréseuses. Stratification fréquemment entrecroisée. Présence d'Algues (Lithothamniées), de galets mous de grès fins argileux et de glauconie avec des débris de quartz généralement arrondis. A la base, la faune est un mélange dans lequel on trouve encore des Nummulites du groupe *aturicus* et des N. *striatus-contortus; Fabiania* réapparaît avec *Victoriella* cf. *plecte*, *Halkyardia minima* et de très nombreuses Discocyclines parmi lesquelles dominent successivement *D. nummulitica*, *strophiolata*, *stellata* et *augustæ* (*D. discus* et *D. sella* se montrent à peu près au long de toute la série lutétienne). Les

marnes, très gréseuses, contiennent vers le sommet la faune de la falaise de Biarritz (villa Marbella).

Il est intéressant de noter ici la succession des Discocyclines dans cette série complète, plus ou moins en accord avec celles proposées par divers auteurs (Van der Weidjen 1940, Schweigauser, 1953; Neumann, 1955, Bachkirov, 1958). Peut-être certaines différences viennent-elles du fait que les gisements types aquitains ont souvent été placés dans une série stratigraphique construite un peu artificiellement au moyen des Nummulites (Douvillé).

Éocène supérieur :

7° *Bartonien-Ludien.* Marnes de Pamplona, gris bleu. Épaisseur variant de 600 à 1 000 m. La faune est celle des Bains des Basques à Biarritz (M. Mangin, 1956) avec *Globorotalia centralis* et *G. cocænsis.*

Éocène supérieur et Oligocène inférieur :

8° *Sannoisien-Stampien.* Macigno d'Ardanaz à faune de Bryozoaires. Les bancs supérieurs comportent « *Operculina ammonea* » des couches du phare de Biarritz. C'est le dernier niveau marin après lequel vient un conglomérat, puis une épaisse série de molasse avec plusieurs niveaux de gypse. Le passage se fait graduellement du calcaire lutétien transgressif aux faciès détritiques de l'Oligocène supérieur et la série est complète jusque-là; tous ces niveaux sont plissés en concordance sous des niveaux continentaux, encore impossibles à dater, de l'Oligocène supérieur ou du Miocène. En certains points, des chevauchements affectent les conglomérats oligocènes.

(*) Séance du 16 juin 1958.

GÉOLOGIE. — *Sur une coupe du versant Sud de la Montage Noire, passant par Pez et Pardailho.* Note (*) de M. **Pierre Hupé**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des levés géologiques inédits à l'échelle du 1/7 500e dans la région de Coulouma (Hérault) apportent quelques données nouvelles sur la stratigraphie et la tectonique controversée [1] des monts de Pardailhan.

A. *Série stratigraphique.* — Les précisions portent surtout sur la formation dite « calcarifère » [2] du Cambrien inférieur, désignation d'ailleurs inadéquate puisque les calcaires n'y entrent guère que pour 1/5e. Cette formation, essentiellement schisto-dolomitique, comprend, de bas en haut :

1. Un calcaire de base, clair, parfois dolomitisé, épais de 15-20 m, reposant sur le grès de Marcory.

2. Des dolomies sombres, massives. Puissance : 100 m environ.

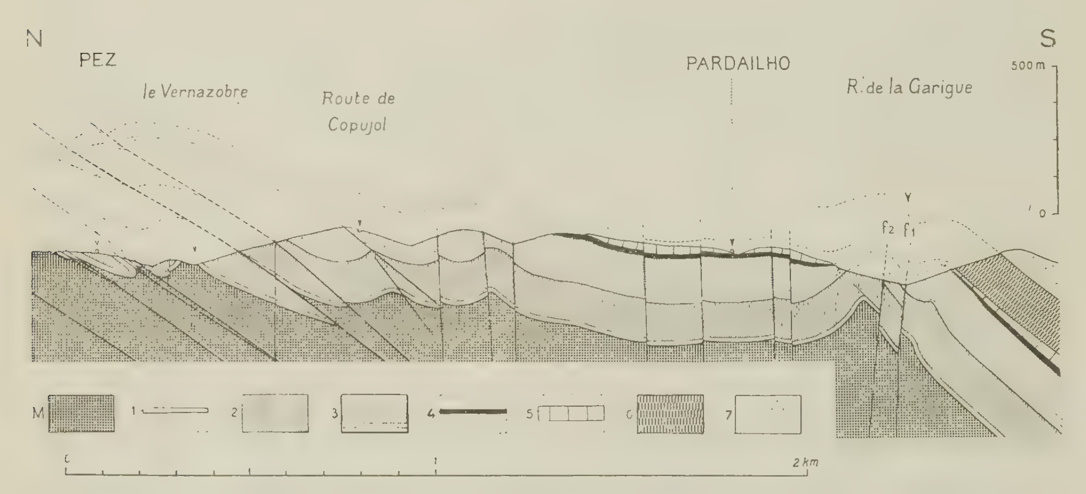
3. Une série schisto-dolomitique, formée par l'alternance de schistes blanchâtres, verdâtres, parfois violâtres, azoïques, et de dolomies claires à patine blanche. La base comprend uniquement des dolomies claires en gros bancs. Puis ceux-ci diminuent d'épaisseur, certains lits deviennent schistoïdes et sont finalement remplacés par des schistes. Ces derniers, vers le haut, l'emportent sur la dolomie et miment certains schistes acadiens. Épaisseur : 125 m environ.

4. Un calcaire d'aspect caractéristique (faciès entrelacé). En section on y voit s'entremêler, dans une pâte calcaire claire, des filets silteux, jaunâtres, irréguliers, dessinant un réseau à

larges mailles rappelant, à la dimension des mailles et à la couleur près, le faciès « griotte » du Dévonien. Épaisseur : 10-15 m [3].

5. Un calcaire supérieur, en gros bancs, marmoréen, mais parfois dolomitisé jusqu'à prendre l'aspect des dolomies 2. Épaisseur : 35-40 m.

L'épaisseur totale de la formation « calcarifère » atteint à peine 400 m; elle est peu différente de celle que lui attribue B. Gèze [2] dans le Minervois (500 m) et dans la bande Boisset-Ferrières (650 m). Il n'y a donc aucune raison, bien au contraire, pour considérer, avec cet auteur, la bande Vélieux-Poussarou, à laquelle appartient la région étudiée ici, comme une zone de subsidence maxima.



Coupe géologique suivant la transversale Pez-Pardailho. M, grès de Marcory (500-600 m); 1, calcaire de base; 2, dolomies sombres; 3, alternances schisto-dolomitiques, avec dolomies claires massives à la base; 4, calcaire à faciès entrelacé; 5, calcaire supérieur; 6, schistes acadiens; 7, grès de Barroubio (Acadien sup.).

B. *Tectonique*. — La série stratigraphique, telle qu'elle vient d'être définie, a été évidemment établie par approximations successives pour satisfaire aux observations de terrain (contours géologiques, pendages, failles, etc.) et, finalement, aux coupes géologiques qui s'en déduisent. Nous n'examinerons ici que l'une de ces coupes, particulièrement simple et d'interprétation facile (*voir* figure). Elle se situe entre les profils 80 et 81 de B. Gèze [2], non loin du profil 80.

Dans sa partie Nord, la coupe en question montre le style généralement cassant qui a été signalé dans une Note précédente [4]. Nous rappellerons ici que les calcaires de base 1 de la série schisto-dolomitique dessinent dans le grès de Marcory une succession de replis et, surtout, d'écailles incontestablement synclinales [4] où se trouvent parfois impliquées les dolomies 2. Ce régime d'écailles est encore discernable plus au Nord, hors des limites de la coupe, et c'est l'une d'entre elles qui s'observe au signal de Marcory, à 1 km au Nord de Pez.

La partie méridionale du profil apparaît comme un anticlinal, accidenté sur son flanc Sud par deux failles de tassement, $f1$ et $f2$, qui occupent à peu près la position d'une faille de

chevauchement figurée par B. Gèze. Les dolomies 2, qui constituent le noyau visible du pli, se montrent, en horst, entre la faille de Pardailho (4) à l'Est et une faille satellite Nord-Sud passant à 150 m à l'Ouest du village. L'étirement de la série schisto-dolomitique 3 et des calcaires entrelacés 4 est évident sur les deux flancs du pli qui tend à se comporter comme un noyau perçant; il évolue d'ailleurs, plus à l'Est en une véritable lame extrusive. Le calcaire supérieur 5 du flanc Sud est visible le long de la faille $f1$ sur la lèvre Nord. Sur la lèvre Sud s'observe un repli accessoire, bien dessiné immédiatement à l'Est de la faille de Pardailho par les calcaires entrelacés. Les diverses couches qui constituent le flanc Sud de l'anticlinal plongent normalement sous l'Acadien schisteux 6 et les grès de Barroubio 7 qui couronnent le versant méridional de la Garigue.

Il ressort évidemment de ce qui précède qu'il est impossible de figurer au Nord des failles $f1$-$f2$, comme le fait B. Gèze sur ses coupes 80 et 81, un reploiement de la série « calcarifère » tel que celle-ci vienne passer en profondeur sous les grès de Marcory entre Pardailho et Pez, pour réapparaître ensuite en « faux anticlinal » au Signal de Marcory. Le dispositif tectonique est beaucoup plus simple, en dépit de quelques complications mineures. Nous rejoignons donc ici, comme dans une Note antérieure (4), certaines des conclusions formulées par G. Denizot (5) pour d'autres parties de la Montagne Noire.

(*) Séance du 16 juin 1957.

(1) B. Gèze, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 11, 1954, p. 242-245.

(2) B. Gèze, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, nouv. sér., 29, n° 62, 1949.

(3) Cet horizon constitue un précieux repère tectonique. C'est ainsi, par exemple, qu'on l'observe à mi-pente de la colline de Cauduro au sein des alternances schisto-dolomitiques, attestant une complication tectonique jusqu'ici insoupçonnée.

(4) P. Hupé et J. Marzio, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3172.

(5) G. Denizot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 923; 238, 1954, p. 2007.

GÉOLOGIE. — *Séquences stratigraphiques et sédimentation rythmique dans les terrains primaires de la Montagne Noire.* Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Séquences stratigraphiques majeures, correspondant la plupart du temps, mais pas toujours, à de petits cycles sédimentaires, avec la succession normale de poudingues (ou quartzites), grès, dolomies, calcaires, formations noduleuses, schistes. Dans ces séquences, la sédimentation rythmique se réalise aussi à plus petite échelle (exemple typique des alternances gréso-calcaires du Géorgien).

Dans le Sud-Est du versant septentrional de la Montagne Noire et dans la quasi-totalité de son versant méridional existent des séries de faciès très tranchés dans lesquelles il est possible de distinguer une suite remarquable de séquences, qui paraissent souligner des caractères originaux

dans le rythme de la sédimentation. Nous trouvons en effet successivement, en utilisant des notations comparables :

1. *Séquence du Géorgien-Acadien :* A_0, formation détritique de base; A, formation schisto-gréseuse de Marcory; A-B, niveau des alternances gréso-calcaires ou des grès de Pardailhan; B_1, calcaires et dolomies à *Archæocyathus*; B_2, calcaires marmoréens; B-C, calcschistes de l'Acadien inférieur; C, schistes à nodules calcaires (« schistes troués »; D, schistes fins de l'Acadien moyen.

2. *Séquence de l'Acado-Potsdamien :* A_0, quartzites de l'Acadien supérieur; A, début de la formation schisto-gréseuse de Barroubio; B (C), passées de calcaires discontinues; D, fin de la formation de Barroubio.

3. *Séquence du Tremadoc :* A, schistes gréseux; B, passées calcaires; C (D), schistes et grès noduleux.

4. *Séquence de l'Arenig :* A, schistes et grès; C, schistes noduleux (« à gâteaux »); D, schistes fins.

5. *Séquence du Caradoc-Gotlandien :* A_0, poudingues et quartzites de base du Caradocien; A, grès caradociens; B-C, calcaires et schistes de l'Ashgillien et du Gotlandien inférieur; C, schistes à nodules calcaires (« miches ») et D, schistes fins ampéliteux du Gotlandien supérieur.

6. *Séquence du Dévonien-Dinantien :* A_0, quartzites de base du Dévonien (« mur quartzeux » et quartzites dolomitiques); B_1, calcaires et dolomies du Dévonien inférieur; B_2, calcaires blancs du Dévonien moyen; C, formations noduleuses du Dévonien supérieur et du Dinantien (« calcaire à galettes », « marbres griottes », « lydiennes à nodules phosphatés », « calcaire noduleux à *Prolecanites* »); D, partie inférieure de la formation schisto-gréseuse dinantienne (surtout schisteuse).

7. *Séquence du Dinantien supérieur :* A_0, poudingue à grains de quartz et de lydiennes; A, formation schisto-gréseuse dinantienne (surtout gréseuse); B (C), « récifs » de calcaire bréchique et calcaire à *Productus giganteus*; D, fin de la formation schisto-gréseuse dinantienne.

Les limites entre ces séquences peuvent correspondre à des phases tectoniques nettes : entre 4 et 5, phase taconique (calédonienne majeure de la Montagne Noire), avec lacune complète du Llandeilo, suivie par la transgression du Caradoc sur divers termes du Cambrien et de l'Ordovicien inférieur [1]; après 7, phase sudétienne (hercynienne majeure de la Montagne Noire). D'autres s'expliqueraient par des phases tectoniques très atténuées se traduisant tout au plus par des discordances cartographiques : avant 1, phase infracambrienne; entre 2 et 3, phase sarde; entre 5 et 6, phase ardennaise, entre 6 et 7, phase intraviséenne. Il en est enfin qui paraissent actuellement sans lien avec un quelconque épisode orogénique : entre 1 et 2, entre 3 et 4 (il est d'ailleurs possible que la petite séquence 3 n'ait qu'une valeur locale, dans le Minervois surtout).

A première vue, ces séquences correspondent à de petits cycles sédimentaires, avec faciès de transgression (poudingues et grès), puis mer

relativement agitée (dolomies), se calmant (calcaires) et laissant finalement ses éléments les plus fins (argiles-schistes), mais il reste à expliquer le pourquoi des quartzites qui ne paraissent pas tous d'origine détritique, notamment pour l'Acadien supérieur et le Dévonien inférieur (silice colloïdale venant des terres émergées du voisinage ?) et aussi les formations noduleuses (les discontinuités de sédimentation reconnues dans le Dévonien supérieur et dans le Dinantien inférieur poussent à penser qu'elles se réaliseraient au début des régressions, aux dépens, par exemple, de « galets mous » de vase calcaire en train de se déposer).

A l'intérieur de ces séquences d'assez grande ampleur (puissances allant de 100 à 2 000 m), *la sédimentation rythmique se réalise aussi très fréquemment à plus petite échelle.* L'exemple le plus remarquable est celui des alternances gréso-calcaires du Géorgien : sur les deux versants de la Montagne Noire, dans toutes les zones à faciès accusés, le passage du régime des grès de Marcory à celui des calcaires et dolomies se produit par à-coups, avec répétitions de faciès gréseux et de faciès calcaires qui se succèdent jusqu'à huit ou dix fois sur des épaisseurs totales pouvant dépasser 200 m. Prenons un exemple à l'Ouest du Moulin de Trédos, près de Vélieux (monts de Pardailhan) :

Au-dessus des grès verts (faciès « Marcory »), on passe à quelques mètres de grès piquetés de limonite (faciès « Pardailhan »), puis 1 m de calcaire discontinu et à surface onduleuse, très corrodé, ensuite 8 m de grès (base Marcory-sommet Pardailhan), 1 m de calcaire, 2 m de grès (Pardailhan seul), 2 m de calcaire, 10 m de grès (M-P), 6 m de calcaire, 10 m de grès (M-P), 5 m de calcaire, 25 m de grès (M-P), 5 m de calcaire, 50 m de grès (M-P), 50 m de calcaire avec dolomie, passée gréseuse de l'ordre du décimètre, très irrégulière et onduleuse, enfin grosse barre calcaire passant vers le haut à la grande masse de la dolomie géorgienne.

Le détail de la succession peut évidemment beaucoup varier : les bancs calcaires se suivent sur quelques mètres ou quelques kilomètres, se relaient, fusionnent en masses plus importantes ou au contraire disparaissent sur une certaine distance en laissant seulement subsister le faciès Pardailhan, sont en grand nombre (Minervois et Sud du Pardailhan) ou ne sont plus que faiblement représentés (Nord du Pardailhan). Le phénomène est cependant très général puisque, pour nous en tenir au seul versant Sud de la Montagne Noire, sur 110 km de contacts entre grès et calcaires, dans des unités tectoniques différentes et non sur des transversales privilégiées, 80 environ présentent clairement ce régime d'alternances ([2]).

Dans une Note récente ([3]), on a proposé pour les alternances de la région de Pardailhan une origine tectonique (écailles ou fonds de synclinaux). Même si une telle interprétation s'avère localement exacte, il ne semble pas qu'elle puisse être étendue à l'ensemble de la Montagne Noire.

En effet, ces alternances de strates, avec leur type rythmique positif 1, 2, 3 ou 1, 2 (non

symétrique), sont partout un repère précieux pour garantir le sens des successions stratigraphiques; elles constituent d'ailleurs le seul horizon fossilifère dans le Géorgien franc (niveau à *Olenopsis thorali* Cobbold, toujours dans le faciès Pardailhan et habituellement à la limite inférieure des bancs calcaires, comme on peut s'en assurer notamment en plusieurs points du Minervois, mais non au gisement type de Pardailhan où les alternances manquent sur une distance de 1 500 m).

(1) B. Gèze, *Mém. Soc. Géol. France*, 29, Mém. n° 62, 1949, p. 105.

(2) Le schéma général de la répartition est donné dans le Mémoire mentionné ci-dessus, p. 33. Les cartes et coupes dépliantes insérées dans ce même Mémoire précisent le détail de l'extension des alternances, reconnues par M. Thoral sur la feuille de Carcassonne en même temps que par moi pour les autres régions (1938).

(3) P. Hupé et J. Marzio, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3172.

GÉOLOGIE. — *Chronologie absolue de l'Épipaléolithique marocain.* Note de M. **Jean Roche**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le principal gisement épipaléolithique (= Ibéromaurusien) marocain est la grotte de Taforalt, qui se trouve à 55 km au Nord-Est d'Oujda (Maroc oriental) au centre du massif montagneux des Beni-Snassen. J'ai eu la possibilité d'y entreprendre cinq campagnes de fouilles de 1951 à 1955.

Son remplissage se compose de deux formations différentes : à la partie inférieure, des terres argileuses d'âge paléolithique et, au-dessus, des couches cendreuses où l'on a pu discerner dix niveaux épipaléolithiques emboîtés les uns dans les autres.

Trois de ces niveaux ont été datés au Centre d'Études Nucléaires de Saclay (France) par la méthode du Carbone 14. Les résultats suivants ont été obtenus en allant des couches les plus récentes aux plus anciennes :

Niveau II : 10 800 ± 400 ans.
Niveau VI : 12 070 ± 400 ans.
Niveau VIII : 10 500 ± 400 ans.

Cette dernière mesure, qui est aberrante par rapport aux deux autres pour des raisons qui n'ont pu être élucidées, a malgré tout une valeur indicative, car elle fournit une datation antérieure à 10 000 ans.

La comparaison avec d'autres résultats obtenus par la même méthode ne peut manquer d'être intéressante. Il faut cependant remarquer que ceux-ci sont encore trop peu nombreux, proviennent de sites souvent très distants les uns des autres et que les indications sur les industries correspondantes n'ont pas toujours été complètement publiées. Il faut donc se garder de généralisations hâtives.

Pour l'Afrique du Nord, nous possédons déjà une chronologie satisfaisante du Capsien de Tunisie, allant du Capsien évolué d'El Mekta

(8 400 ± 400 ans) au Néolithique de tradition capsienne de l'abri de Jaatcha (5 000 ± 150 ans) [1]. L'Épipaléolithique de Taforalt semble donc plus ancien et il paraît difficile, en s'appuyant sur ces données chronologiques, de penser qu'il ait pu subir une influence capsienne.

Une autre bonne séquence chronologique nous est fournie par les mesures effectuées sur les charbons provenant de la grotte de Haua Feath, en Cyrénaïque. Deux niveaux à industrie de caractère paléolithique supérieur dateraient de 10 600 ± 400 ans et de 12 300 ± 350 ans et un autre niveau à microlithes pouvant être antérieur au vrai Néolithique de 7 300 ± 300 ans [2]. Les deux premières mesures encadrent celles obtenues à Taforalt pour les couches II et VI. Si l'on se permet de comparer ces résultats, on remarque que les industries épipaléolithiques sont en plein développement au Maroc oriental alors que des cultures d'âge paléolithique supérieur subsistaient encore en Cyrénaïque.

Enfin, les datations effectuées sur des échantillons de tourbe et de bois prélevés dans le gisement danois de Ruds Vedby indiquent que l'oscillation climatique d'Alleröd s'étendrait de 12 000 à 10 800 ans [3]. Elle serait donc contemporaine de la formation des niveaux épipaléolithiques les plus anciens de la grotte.

(1) J. L. Kulp, L. E. Tryon, W. R. Eckelmann et W. A. Snell, *Lamont Natural Radiocarbon Measurements*, II (Lamont Geological Observatory, Columbia University, Palisades, New York); *Science*, 116, 1952, n° 3.016, p. 409-414.

(2) H. E. Suess, *U. S. Geological Survey Radiocarbon Dates*, I; *Science*, 120, 1954, n° 3.117, p. 467-473.

(3) *Ibid.*

GÉOLOGIE. — *Étude de la phase argileuse des « couches à ciment » crétacées des environs de Grenoble (Isère).* Note (*) de Mlle **Nicole Parjadis de Larivière**, transmise par M. Léon Moret.

Les calcaires argileux à ciment du Berriasien et du Sénonien des environs de Grenoble sont, depuis plus d'un siècle, l'objet de recherches et d'exploitations actives, car leur argile est suffisamment alumineuse pour donner d'excellents ciments. De plus, le banc de la « Porte de France », exploité au sommet du Berriasien pour la fabrication du ciment naturel, présente, sur une étendue considérable, une constance remarquable de la teneur en argile (24 %) et une finesse et une homogénéité de grain parfaites.

Les deux échantillons étudiés ci-dessous, proviennent, l'un, du Berriasien de la carrière des Combes, sur le versant occidental du mont Rachais-Jalla, au Nord-Ouest de Grenoble; l'autre, du Sénonien de la carrière de Sassenage, sur la rive gauche de l'Isère.

1. *Berriasien des Combes.* — Le radiogramme de Debye-Scherrer de la fraction argileuse a permis de calculer les écarts réticulaires suivants : 10,71 m, 7,22 f et floue, 4,48 F, 4,27 F, 3,32 TF, 2,57 F, ce qui montre la coexistence de minéraux du groupe de l'illite (60 % environ) et de la kaolinite (22 %), associés à une fraction de quartz (18 %) qui a dû échapper à la séparation lors de l'élimination de la phase détritique.

L'étude chimique donne les résultats suivants (I, analyse globale par N. Parjadis de Larivière; II, analyse recalculée du minéral argileux micacé, en éliminant quartz et kaolinite) :

	I.	II.
SiO_2	57,3	52
Al_2O_3	24,48	24,48
Fe_2O_3	0,04	0,4
FeO	2,65	5
MgO	1,72	3,4
CaO	2,5	5
Na_2O	0,13	0,3
K_2O	0,65	1,3
TiO_2	0,8	·
P_2O_5	0,01	–
MnO	0,02	–
H_2O	10	6,7
Total	100,3	98,58
pH	8,8	–

Pour 100 g de silicate déshydraté, le rapport SiO_2/Al_2O_3 est égal à 2,12 et les proportions de K_2O et MgO sont respectivement 0,9 et 2,37; la magnésie est bien silicatée puisque la roche originelle n'est pas dolomitique.

La formule correspondante de l'illite est :

$$(OH)_2(Al_{1,44}Fe'''_{0,02}Fe''_{0,28}Mg_{0,26})(Si_{3,50}Al_{0,50})O_{10}(Ca-Na-K-Mg)_{0,66}.$$

Un silicium sur huit est remplacé en position tétraédrique par l'aluminium; la somme des ions en position intermédiaire (0,66) est un peu faible, car elle est généralement voisine de 0,80 pour les minéraux argileux micacés.

D'après les études antérieures [1], le milieu de genèse des calcaires argileux du Berriasien a été défini comme celui d'une mer peu profonde, littorale, vaseuse, où les bancs calcaires alternant avec les bancs plus argileux, indiquent un rythme de sédimentation attribué à la proximité ou à l'éloignement du rivage plutôt qu'à la profondeur des eaux. L'étude de leur phase argileuse permet d'ajouter, en se référant aux courbes de fréquence et aux diagrammes de variation établis par G. Millot [2] que les conditions de sédimentation équivalaient, dans ces eaux alcalines tranquilles, à celles d'une vase argilo-calcaire; ce milieu était assez anaérobie pour permettre la genèse des sulfures liée à celle de la kaolinite, d'où les

teneurs, relativement faibles pour une série marine, que nous avons trouvées pour la potasse et la magnésie.

2. *Sénonien de Sassenage.* — Le radiogramme de Debye-Scherrer de la fraction fine permet de mesurer les raies suivantes : 4,48 m, 4,27 F, 3,85 tf, 3,35 TF, 2,57 f et floue, 2,45 m, 2,23 m, etc. On remarque les raies caractéristiques de l'illite, masquées parfois par celles du quartz (évalué à 50 % de l'ensemble) mais les raies de la kaolinite n'apparaissent pas. L'absence de structure kaolinique dans la composition de l'argile peut s'expliquer par le fait qu'on a affaire ici à une sédimentation en milieu marin riche en cations Ca, ce qui oriente préférentiellement les minéraux vers une structure micacée dominante.

L'étude chimique de la fraction fine a donné les résultats suivants (I, analyse globale par N. Parjadis de Larivière; II, composition chimique de l'illite, recalculée en éliminant la silice non combinée) :

	I.	II.
SiO_2	77,6	51,4
Al_2O_3	7,6	15,5
Fe_2O_3	1,7	3
FeO	0,02	0,7
MgO	1,08	2,4
CaO	2,6	5,7
Na_2O	0,07	0,2
K_2O	0,54	1,1
TiO_2	0,26	–
P_2O_5	0,01	–
MnO	0,01	–
H_2O	9,2	19
TOTAL	100,39	99
pH	7,5	–

Le rapport SiO_2/Al_2O_3 pour 100 g de silicate déshydraté est égal à 3,30, ce qui est normal pour une roche marine; il caractérise, d'autre part, les minéraux argileux micacés. La proportion de potasse sèche est de 1,2, celle de magnésie de 2,5. Le milieu de genèse n'est donc ni très magnésien, ni très potassique. Cette illite a pour formule :

$$(OH)_2(Al_{1,29}Fe'''_{0,17}Fe''_{0,4}Mg_{0,27})(Si_{3,90}Al_{0,10})O_{10}(Ca-Na-K)_{0,61}.$$

Il y a un déficit de la somme des ions placés en position octaédrique (1,77) par rapport au chiffre théorique qui est 2. Il existe seulement 0,61 ion en position intermédiaire. L'augmentation de la quantité de Si en position tétraédrique (3,90) et la diminution de la somme des cations en position octaédrique, doivent être attribuées aux impuretés, quartz surtout, qui s'est trouvé mêlé à la phase argileuse et dont l'élimination n'a pas dû être complète lors du calcul théorique de la composition chimique de l'illite.

Le milieu de genèse des « lauzes » sénoniennes est celui d'une mer certainement profonde, faiblement alcaline. Ces conditions, jointes au fait qu'il existait, dans ce milieu, de nombreux cations divalents, ont bloqué la genèse de la kaolinite au profit d'une formation uniquement micacée. Les conditions de sédimentation correspondent à l'évolution d'une boue très calcaire en milieu faiblement oxydant. Ces conditions confirment, en les précisant du point de vue physico-chimique, celles obtenues par N. Roubichou ([3]) : à la mer très agitée de l'Albien-Turonien, fait place, dans le Vercors, une mer plus calme, augmentant progressivement de profondeur et encore troublée par des courants au Campanien supérieur.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) M. Gignoux et L. Moret, *Géologie dauphinoise*, 2e éd., 1952, Paris, 392 pages.

([2]) *Thèse*, Nancy, 1949, p. 257-261.

([3]) *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 34, 1956, p. 157-206.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PALÉONTOLOGIE. — *La domestication du Renne au Paléolithique.* Note de M. **Étienne Patte**, présentée par M. Jean Piveteau.

Marcellin Boule enseignait que, lorsque le bois de Renne tombe, la surface de rupture est convexe sauf s'il s'agit d'un castrat; en ce cas, elle est en cupule; c'est là, ajoutait-il, un critère excellent. Or, il m'a été remis un fragment de bois de Renne provenant d'un gisement de Paléolithique supérieur du Bois du Roc, commune de Vilhonneur (Charente); il s'agit d'un bois de chute avec surface de séparation en cupule. Il reste un fragment de perche de 162 mm et la base de deux andouillers; la surface de séparation est ronde et a 25 mm de diamètre, elle se présente sous forme d'une cuvette à fond presque plan, bordée par un bourrelet saillant, la profondeur est de 3 mm. La section à 100 mm de cette base a 16×30 mm, aiguë d'un côté, arrondie de l'autre.

Le fond de la cupule montre un tissu spongieux, celui-ci, dans la portion centrale est formé de fines trabécules nettement orientées perpendiculairement à l'axe de la perche parallèlement au grand axe de sa section. Tout le bois lui-même est très poreux et très peu dense.

La disposition des trabécules indique nettement qu'il s'agit d'un bois de chute et que la rupture s'est produite exactement entre la perche et le pivot du frontal; leur orientation correspond bien à la description de Bol et Nikolaievsky (p. 15, *pl.* III, *fig.* 6), relative au niveau de jonction ([1]).

Une autre particularité très nette est que le bois des castrats est plus léger, même que celui des femelles (*ibid.*, p. 1). Ce caractère est très net

dans le cas du bois fossile étudié. Il apparaît très bien sur les radiographies.

La question de la domestication aux temps paléolithiques, le terme de domestication étant pris dans un sens large, est donc reprise sous un angle nouveau.

Il est admis, en général, que les chasseurs ne portaient pas chez eux toutes les parties du gibier; ainsi la découverte de tous les os du squelette indiquerait la domestication. Aussi Toussaint concluait-il à la domestication du Cheval par les Aurignaciens de Solutré (²). G. de Mortillet le critiqua, mais admit que les Solutréens avaient pu prendre des chevaux au lasso et les ramener à leur demeure pour les tuer; capturé ainsi, le cheval sauvage se laisse, paraît-il, facilement dompter. G. de Mortillet (1890, p. 315) admettait que ces chevaux avaient pu être domptés mais non domestiqués.

Le gibier étant ainsi capturé vivant, l'idée pouvait germer facilement de le conserver comme réserve, ou comme appelant (Locktier) s'il s'agissait d'une femelle; actuellement, le Renne femelle sert parfois à attirer les mâles (³) (Birket-Smith, 1948, p. 166). Or, lorsqu'un faon rôdait autour de sa mère, tuée, il pouvait être facile de le capturer puis de l'habituer à la société des hommes. Les Toungouz capturent, d'ailleurs, facilement les Rennes égarés du troupeau à l'aide d'un lasso ou en les attirant avec du sel ou de l'urine. Quant à la castration, c'est une opération pratiquée par beaucoup d'éleveurs et qui peut l'être de façon très simple et non sanglante, donc sans complication; chez les Lapons et les Samoïèdes et encore chez les éleveurs de chevaux de Hongrie (Birket-Smith, 1948, p. 166), elle est obtenue par écrasement des testicules avec les dents.

Piette a invoqué, comme preuve de la domestication à l'âge du Renne, certaines figurations d'animaux portant une espèce de licol ou de chevêtre. Il lui a été opposé que les traits invoqués n'étaient que des dessins stylisés des reliefs musculaires ou des détails du pelage. Piette les a certainement souvent mal interprétés. Cependant, un document est troublant; il s'agit de la gravure d'une tête de cheval de Saint-Michel-d'Arudy; les détails des liens sont très nets, et il est remarquable que l'œil est, par contre, rendu d'une façon très sommaire; lorsqu'on lui compare l'œil très finement rendu du cheval hennissant du Mas d'Azil, on doit juger impossible que l'artiste d'Arudy ait négligé l'œil pour s'attarder à d'autres détails anatomiques; on comprend bien mieux qu'il ait insisté sur les détails d'un licol qui symbolisait la possession.

On a objecté à Piette que les Paléolithiques n'avaient pas de chien, animal indispensable à la domestication des autres animaux; mais d'après Collinder (Heere, 1955, p. 8), il y a, en Sibérie, des éleveurs de Rennes qui ne se servent pas du chien. Breuil (1935, p. 148) a, de même, signalé que le Chien n'est pas l'aide indispensable aux pasteurs.

On pourra certes objecter qu'une modification semblable de la surface

du décollement du bois pouvait résulter d'une castration accidentelle au cours de combats entre mâles, ou d'une cryptorchidie.

On peut aussi objecter qu'on n'a pas encore signalé de cas semblables; mais on remarquera que, chasseurs et amenés à se déplacer, les hommes de l'époque ne devaient pas s'embarrasser d'un troupeau — que quelques sujets suffisaient s'ils devaient servir à appeler leurs semblables —, enfin que les bois venant des castrats sont beaucoup moins calcifiés que les autres; lorsqu'ils sont trop peu ossifiés, les bois ne se conservent pas. De plus, dans beaucoup de cas, il peut ne plus rester de traces d'une domestication; c'est ainsi que si, grâce aux figurations, nous connaissons la curieuse domestication de nombreux animaux : Bubales, Gazelles, Mouflons, etc. par des Égyptiens de l'Ancien Empire, nous ignorerions tout de son existence au Néolithique prépharaonique si de Morgan (1926, p. 75) n'avait pas retrouvé, lors de ses fouilles des Kjökkenmöddings de Zawaidah, etc., une énorme quantité de leurs excréments dans les centres habités.

Ouvrages cités : Birket-Smith, *Geschichte der Kultur*, Zurich, Fussli, 1948; Bol et Nikolaievsky, *La croissance et la chute des bois de Renne. Élevage soviétique des Rennes* (Trad.); Breuil, *Les peintures rupestres schématiques de la péninsule ibérique*. IV, Imprimerie de Lagny, 1935; Heere, *Das Ren als Haustier*, Leipzig, Geest et Portig, 1955 (Trad.); J. de Morgan, *La préhistoire orientale*. II, Paris, Geuthner, 1926; G. de Mortillet, *Les origines de la chasse, de la pêche et de l'agriculture*, Paris, Lecrosnier et Babé, 1890.

(1) J'ai retrouvé une disposition assez semblable sur un bois de Renne actuel assez mou et à surface de décollement concave; je ne la trouve pas sur deux autres bois à surface concave, mais ces trois bois diffèrent de ceux d'animaux normaux en ce que cette zone de décollement est bien plus spongieuse. Bol et Nikolaievsky (*ibid.*) signalent qu'il y a des irrégularités quant à l'orientation des lamelles osseuses.

(2) Le plus souvent, on a noté l'absence ou la rareté des vertèbres, des omoplates et du bassin; mais un Renne aurait pu être abattu près de l'habitat sans que le corps y fût introduit en entier.

(3) Pour Birket-Smith, c'est cet usage du Renne comme appelant, qui peut être à l'origine de sa domestication.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Essai d'hydrologie optique entre Nice et la Corse.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude de la lumière diffusée par des échantillons d'eau de mer prélevés en six stations situées entre Nice et Calvi montre la coexistence en cette région d'une eau très limpide analogue à celles de la Méditerranée Orientale, et d'une eau beaucoup plus trouble, plus voisine des eaux de l'Océan Atlantique.

Nous avons exposé dans une Note antérieure (1) le principe de notre méthode, consistant à caractériser les eaux de mer par le taux de pola-

risation de la lumière diffusée à angle droit et par leur coefficient de diffusion dans la même direction. La présente Note constitue un essai d'application de cette méthode à l'hydrologie.

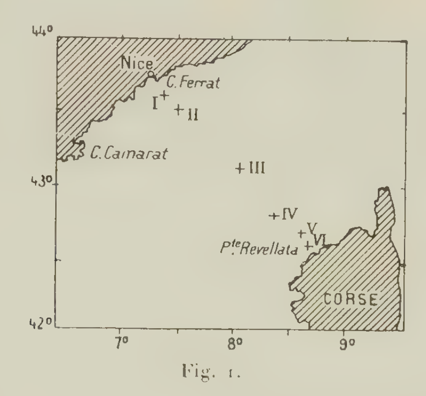


Fig. 1.

La figure 1 situe les six stations, entre Nice et Calvi, où furent effectués les prélèvements d'eau et les mesures, du 6 au 9 mai 1958. Les figures 2 à 7 traduisent les résultats obtenus [en abscisse le facteur de dépolarisation ρ ([2]),

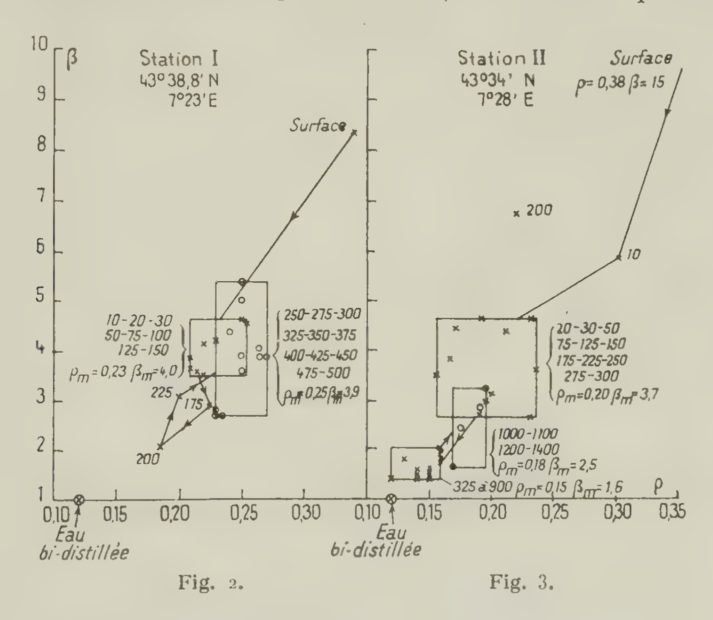


Fig. 2. Fig. 3.

en ordonnée le coefficient de diffusion β, rapporté à celui d'une eau bi distillée préparée avec soin mais sans précautions extraordinaires].

Considérons par exemple la station II (*fig.* 3). De la surface à 20 m de profondeur ρ et β diminuent rapidement, autrement dit la turbidité des eaux décroît. De 20 à 300 m de profondeur les résultats obtenus sont assez dispersés, mais se trouvent tous à l'intérieur du rectangle représenté sur la figure ([3]), excepté l'eau nettement plus trouble trouvée à 200 m de

profondeur, révélant très probablement la présence d'une accumulation locale de particules [4]. De 325 à 900 m de profondeur le rectangle de dispersion correspondant indique la présence d'une eau nettement plus limpide, tandis que de 1000 à 1400 m de profondeur les eaux redeviennent légèrement plus troubles.

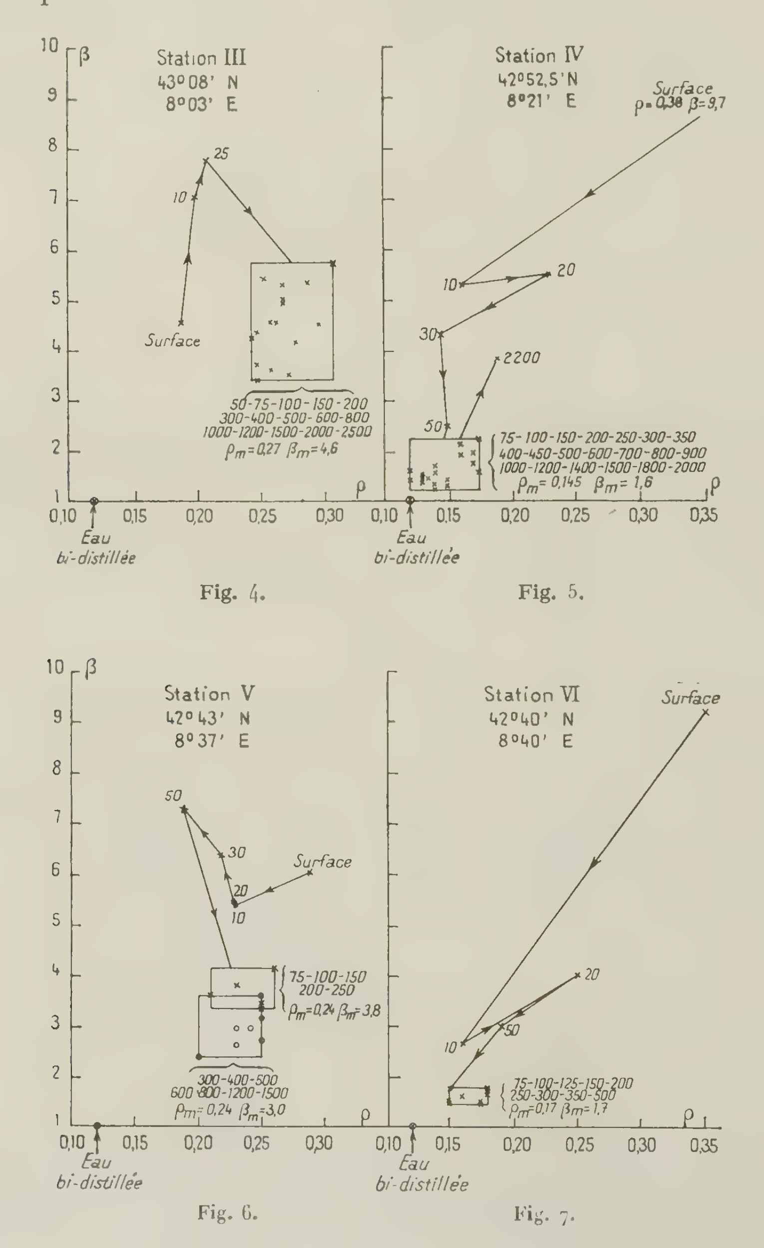


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 7.

Sur la figure récapitulative n° 8 on a remplacé les divers rectangles de dispersion par la moyenne $\rho_m \beta_m$ des résultats correspondants obtenus. On voit qu'en gros les diverses eaux rencontrées peuvent être réparties

en sept catégories, de A à G par turbidité croissante. Les eaux de surface (catégories F et G) mises à part, les eaux les plus turbides (catégorie E) sont celles trouvées à la station III entre 50 et 2 500 m de profondeur, tandis que les eaux les plus limpides (catégorie A) sont celles rencontrées aux stations II, IV et VI, respectivement entre 325 et 900, entre 75 et 2 000, et entre 75 et 500 m de profondeur. Les autres eaux (catégories B, C et D) ont des propriétés optiques intermédiaires, et proviennent vraisemblablement du mélange des eaux A et E en proportions variables.

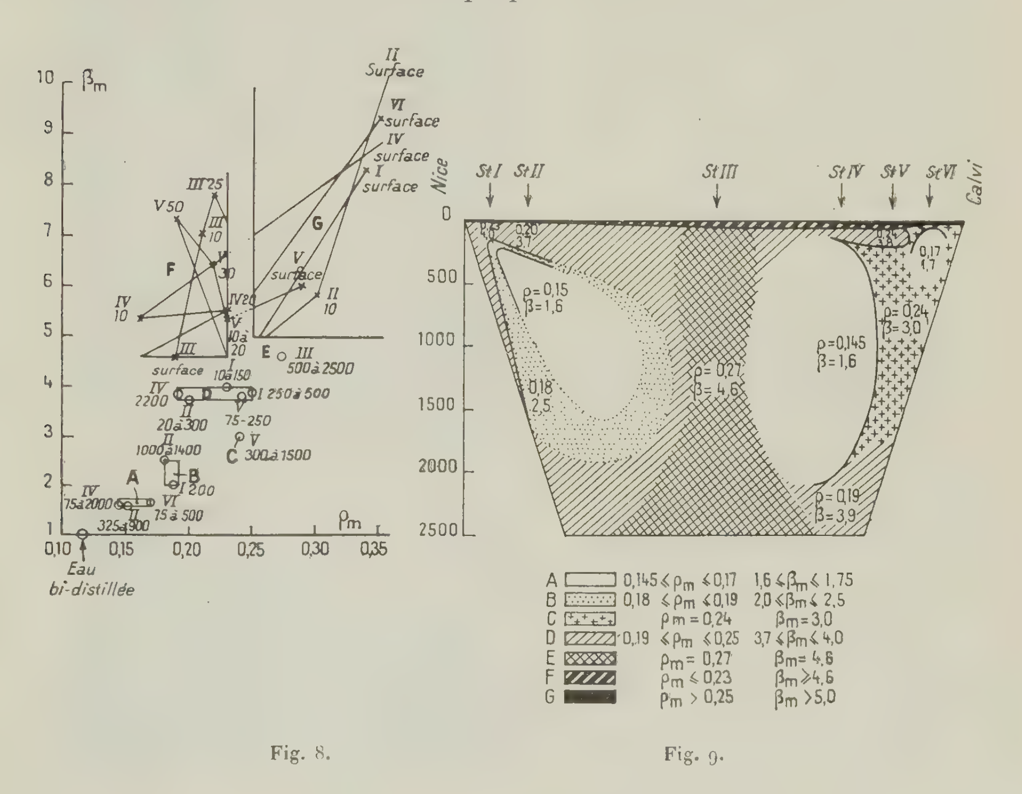


Fig. 8. Fig. 9.

La figure 9 représente très schématiquement la coupe Nice-Calvi (l'échelle des profondeurs étant plus de 50 fois plus grande que celle des distances horizontales), et les résultats obtenus au niveau des six stations. Celles-ci étant assez éloignées les unes des autres, la répartition des diverses eaux du point de vue de leurs propriétés diffusantes ne peut être indiquée que très grossièrement, d'une manière purement qualitative. Il apparaît néanmoins que les eaux très limpides de la catégorie A, provenant vraisemblablement de la Méditerranée Orientale, se localisent côté Corse et côté continent, tandis que les eaux relativement turbides de la catégorie E, plus voisines des eaux de l'Océan Atlantique, se tiennent à mi-chemin. Il semblerait par ailleurs que le mélange de ces deux eaux soit plus poussé côté continent que côté Corse.

(*) Séance du 9 juin 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2636.

([2]) Dans notre Note antérieure nous avions utilisé le taux de polarisation p, relié au facteur de dépolarisation ρ par la relation $p = (1 - \rho / 1 + \rho)$.

([3]) Les eaux de mer sont relativement hétérogènes du point de vue optique, deux échantillons prélevés successivement ou même simultanément à la même profondeur pouvant présenter des coefficients de diffusion différant de 30 % de leur valeur et des facteurs de dépolarisation différant de 0,03. A une eau de mer « donnée » correspond donc sur le diagramme $\rho - \beta$ non pas un point mais un rectangle de dispersion (d'autant plus grand que les eaux sont plus troubles).

([4]) De telles accumulations de particules sont gênantes lorsqu'on se propose de faire de l'hydrologie optique, puisque l'échantillon d'eau correspondant présente des propriétés optiques nettement différentes et doit être éliminé des résultats. Par contre, de telles variations brutales des propriétés diffusantes permettent de déceler les bancs de plancton par exemple. Si tel est le but qu'on se propose il devient indispensable de faire des prélèvements très serrés en profondeur, au moins tous les 10 m.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les différents types de rosettes produites par* Beta vulgaris *L.* (*variété Cérès sucrière*). Note (*) de Mme **Arlette Lance** et M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après avoir formé une rosette végétative durant sa première année de croissance, *Beta vulgaris* produit à la fin de la deuxième année, après la floraison, trois nouveaux types de rosettes, d'aspect morphologique identique, mais dont l'ontogénie et la signification sont précisées ici.

Dans de précédentes Notes ([1]), ([2]) nous avons montré que, durant les six premiers mois de la croissance, le méristème apical de *Beta* édifie une quarantaine de feuilles disposées en une large rosette. L'apex montre, alors, un accroissement horizontal vers le lieu de sa prochaine initiation foliaire, une réduction de l'une de ses dimensions lors de l'érection du primordium, enfin une restauration latérale à l'aisselle du dernier primordium formé. Ces processus se répétant périodiquement dans chaque secteur du méristème au cours de chaque initiation foliaire témoignent, durant la phase végétative et l'édification de la rosette de première année, *du fonctionnement plastochronique d'un anneau initial.*

Au cours de la deuxième année, de mai à septembre, la tige s'allonge et la plante fleurit; elle possède un axe principal qui porte des rameaux florifères de second ordre. A l'aisselle des feuilles les plus basses se forment, plus tardivement, de nouveaux rameaux inflorescentiels. Le fonctionnement des méristèmes reproducteurs de ces rameaux ([2]) *est caractérisé par une importante activation de la zone apicale axiale.*

Depuis ces publications, nous avons précisé les faits suivants. Lorsque les jours décroissent, à la fin de septembre, les rameaux floraux les derniers

formés, porteurs, dans leurs parties basses, de bractées et de fleurs épanouies, cessent de s'allonger et de grands organes latéraux foliacés se

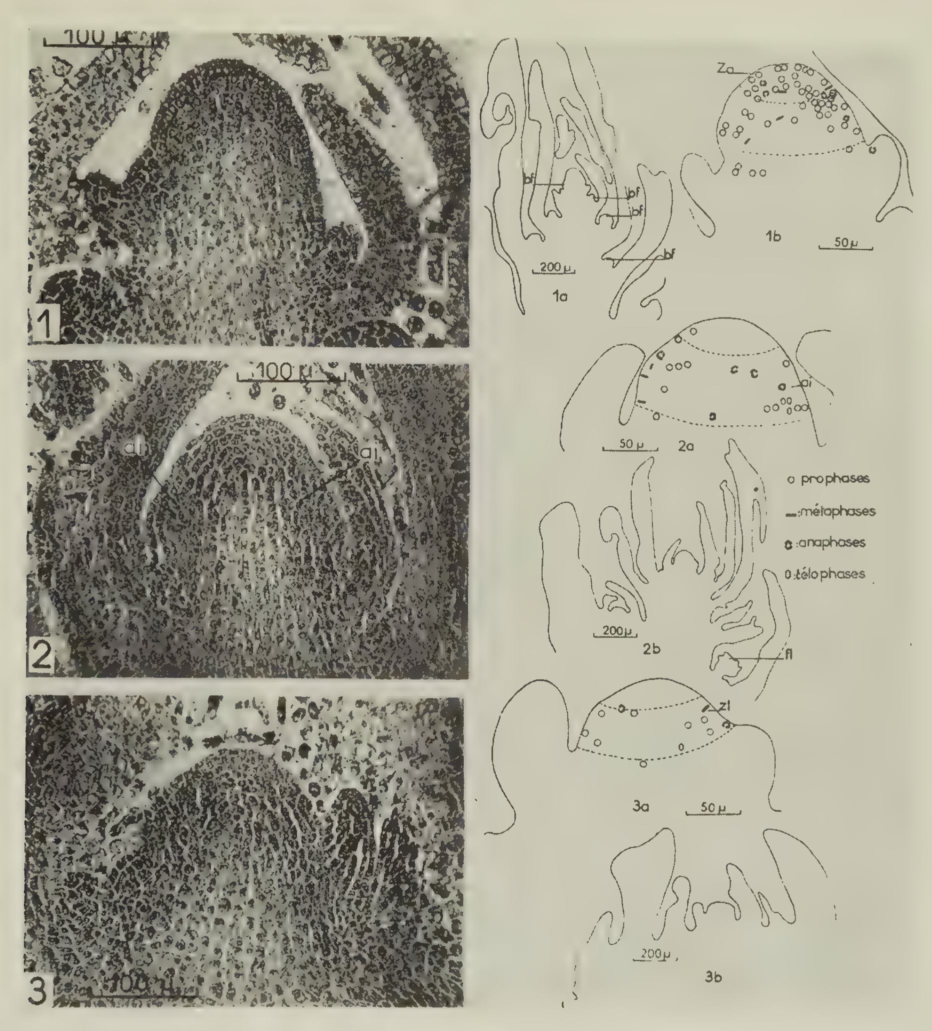


Fig. 1, 2 et 3. — Tests de Brachet.

Fig. 1. — Méristème, prélevé en septembre, formant une rosette perchée. Répartition uniforme des A. R. N. : fonctionnement inflorescentiel.

Fig. 1 a. — Schéma montrant le développement des bourgeons floraux (bf) à l'aisselle des plus jeunes organes foliacés et le léger allongement du rameau.

Fig. 1 b. — Superposition des relevés de mitoses de quatre coupes longitudinales axiales d'un méristème donnant une rosette perchée de type inflorescentiel. Forte activité mitotique de la zone la plus axiale (z a).

Fig. 2. — Méristème intermédiaire formant une rosette perchée; anneau initial (ai) souligné par une teneur élevée en A. R. N.

Fig. 2 a. — Superposition de relevés des mitoses de quatre coupes longitudinales axiales d'un apex de même type formant une rosette perchée; importante activité mitotique des cellules de l'anneau initial (ai).

Fig. 2 b. — Schéma montrant l'initiation gemmaire tardive et la formation de fleurs latérales (fl) sur la tige.

Fig. 3. — Méristème prélevé fin octobre sur les parties basses de la plante. Fonctionnement végétatif : forte teneur en A. R. N. des cellules de flanc et activité mitotique intense de la zone latéral (*fig.* 3 a, z l).

Fig. 3 b. — Schéma témoignant de l'absence d'allongement dans les rosettes tardives.

développent. De nombreuses « rosettes perchées » se constituent ainsi, évoquant une possibilité de réversion de l'état reproducteur à l'état végétatif.

La dissection révèle à l'aisselle des organes foliacés la présence de « glomérules », c'est-à-dire d'appareils *floraux*, plus ou moins développés; alors que, plus près du sommet, se trouvent des méristèmes axillaires homogènes ne présentant pas la zonation des méristèmes axillaires végétatifs (*fig.* 1 a). La figure 1, test de Brachet, représente le méristème de l'une de ces rosettes; les acides ribonucléiques (A. R. N.) sont uniformément répartis. Les cellules les plus axiales prolifèrent activement (*fig.* 1 b, z a); il n'y a pas de restauration localisée à l'aisselle des bourgeons floraux : le méristème est inflorescentiel. Les organes latéraux formés ont, comme les feuilles, une forte teneur en A. R. N. et leur parenchymatisation est plus lente que celle des bractées précédentes. Les jours courts déterminent donc, à l'automne, *une croissance plus importante des organes latéraux produits par l'apex inflorescentiel sans que son fonctionnement se modifie.* Cependant les fleurs ainsi formées avortent généralement.

A la base des axes florifères, au niveau d'insertion de leurs dernières feuilles, se développent, à la fin de septembre, de nouveaux rameaux axillaires qui s'allongent, puis forment à leur tour d'épaisses rosettes.

La figure 2, test de Brachet, montre le méristème de l'un de ces rameaux. Les A. R. N. sont plus abondants sur les flancs que dans la zone axiale. La zone latérale, ou anneau initial, ai, fonctionne activement tandis que la partie sommitale reste plus passive (*fig.* 2 a). L'apex est cependant volumineux et les entre-nœuds allongés. Le méristème a acquis *la phase intermédiaire entre le stade végétatif et reproducteur, mais la réception de jours courts arrête là son évolution.* L'initiation gemmaire débute assez loin de l'anneau initial, après le troisième ou cinquième entre-nœud (*fig.* 2 b). Des méristèmes axillaires de troisième ou de quatrième ordre (fl) situés à ce niveau évoluent parfois en glomérules, plus tard abortifs.

A la fin du mois d'octobre, de nouvelles rosettes se forment encore plus près de la base de la souche. Le méristème qui les produit témoigne d'un fonctionnement latéral souligné par le test de Brachet (*fig.* 3) et par une forte densité mitotique latérale (*fig.* 3 a). L'apex, moins élevé, est typiquement végétatif. Aucun allongement n'intervient (*fig.* 3 b) et les organes latéraux se développent considérablement. Les méristèmes axillaires ne forment que des rameaux feuillés. Ces rosettes végétatives tardives, normalement sans avenir, assurent la survie, au cours de la deuxième année, des plantes qu'un traitement approprié [1] a fait fleurir dès leur première année.

Divers types de rosettes, dont Margara [3] a souligné l'existence, se

développent donc chez *Beta vulgaris* :

— la rosette de première année issue du fonctionnement plastochronique d'un anneau initial;

— les rosettes d'automne (formées à la fin de la deuxième année de croissance) dans lesquelles nous avons distingué des « *pseudo-rosettes* » produites par un apex typiquement inflorescentiel, et des *rosettes vraies* dont le méristème est végétatif ou tout au plus intermédiaire.

L'aspect morphologique de ces divers types est identique, seul l'examen de leur méristème permet de les interpréter.

(*) Séance du 16 juin 1958.
(1) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 715.
(2) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3171.
(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 145.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les lipides et les groupements sulfhydrilés liés aux protéines au cours de la méiose de* Tradescantia reflexa. Note (*) de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La réaction au néotétrazolium et la réaction au noir Soudan après oxydation permanganique (contrôlée par un témoin après extraction à la pyridine) nous avaient permis de mettre en évidence des lipoprotéines à groupements —SH *dans le chromonema* des cellules mères des grains de pollen de *Tradescantia reflexa* (1). Ce chromonema lipoprotéique, montré par la cytochimie, correspond peut-être à la « protéine résiduelle » riche en tryptophane de Mirsky et Ris (2).

La réaction au 6,6′-disulfure de 2,′-dihydroxy-dinaphtyle (D. D. D.), pratiquée selon la technique de Barrnett et Seligman (3), confirme la présence des protéines sulfhydrilées dans le chromosome méiotique de *Tradescantia reflexa* (4).

A l'aide de ces réactions, nous avons suivi les différentes étapes de la méiose.

1. Au cours de la métaphase et de l'anaphase de la première division, la réaction au néotétrazolium comme la réaction au D. D. D. colorent très nettement les *fibres fusoriales*. Ce résultat confirme la présence de protéines sulfhydrilées dans le fuseau (5). L'hypothèse proposée par Rapkine (6) est donc vérifiée aussi bien par la microchimie, mais sur des appareils fusoriaux isolés d'œufs d'Oursin (Mazia) (7), que par la cytochimie sur la cellule *in situ*.

La réaction au noir Soudan B, même après oxydation permanganique, est toujours restée négative pour les fibres fusoriales.

2. A la fin de l'anaphase, on voit se constituer un phragmoplaste nettement *lipoprotéique*. Il semble correspondre à une condensation équatoriale des fibres fusoriales et il se ramasse vers la zone mitoyenne où apparaît, d'une extrémité à l'autre de la cellule, une cloison *ponctuée* formée de granulations également lipoprotéiques. C'est la cloison intermédiaire ou lamelle moyenne qui va contribuer à la formation de la membrane cellulaire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fixation au liquide de Bouin. Appareil fusorial au cours de la première division méiotique de *Tradescantia reflexa*. Coloration au néotétrazolium. Grandissement final (G × 1900).

Fig. 2. — Fixation au liquide de Bouin. Microspores de *Tradescantia reflexa* après une réaction au néotétrazolium classique. Grandissement final (G × 1100).

Fig. 3. — Fixation au liquide de Bouin. Microspores de *Tradescantia reflexa*. Coloration au néotétrazolium après extraction des lipides. Grandissement final (G × 1100).

3. Au stade des tétrades, l'étude histochimique des membranes intercellulaires les montre composées de deux régions :

a. La lamelle moyenne est intensément colorée par la réaction au noir Soudan et la réaction au néotétrazolium, elle apparaît alors sous forme d'une succession de petits granules; elle est colorée en rose par le rouge de ruthénium et semble se continuer avec la membrane périphérique des microspores. La réaction de Chevremont, la réaction au D. D. D. sont plus faiblement positives.

Le témoin à la pyridine pour les lipides, le témoin à l'acide monoiodacétique pour les protéines sulfhydrilées sont bien négatifs.

Cette cloison qui contient de la pectine, contient donc également des lipoprotéines sulfhydrilées.

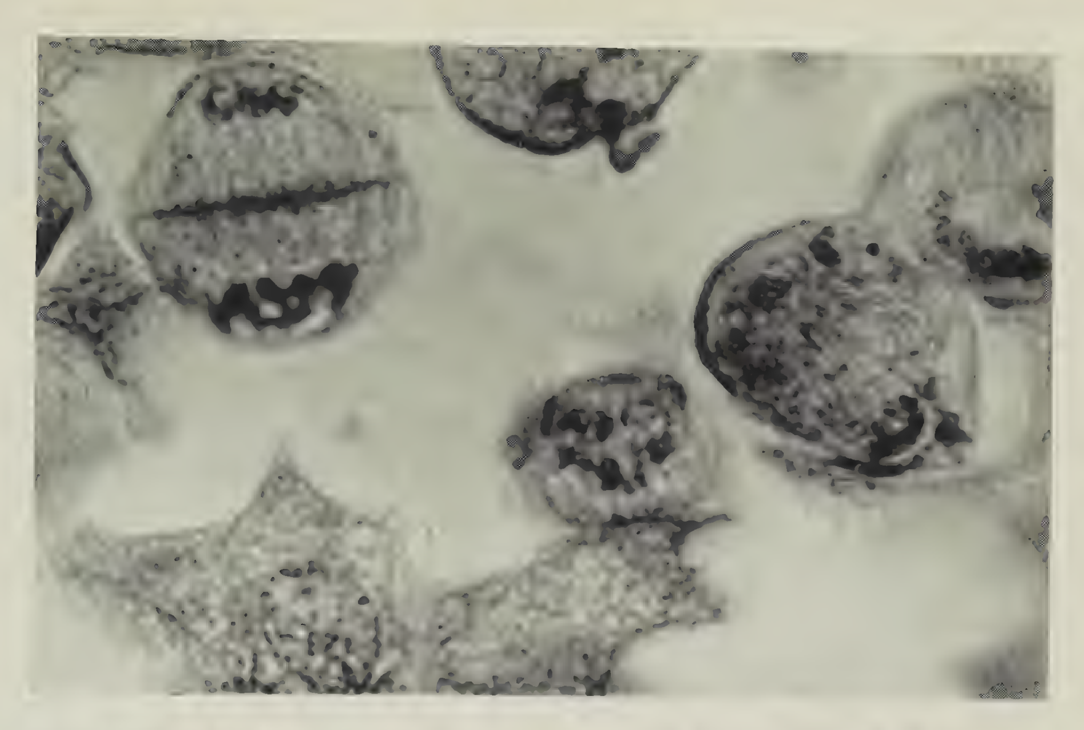
b. La membrane néoformée est colorée en gris-noir par le noir Soudan et en pourpre par le néotétrazolium mais moins intensément qu'au niveau de la lamelle moyenne. Cependant, elle n'est colorée ni par la réaction de Chevremont et Frédéric (précédée d'un passage à la pyridine), ni par la réaction au D. D. D.

Le témoin après extraction des lipides à la pyridine pour la coloration au noir Soudan est négatif. Elle contient donc certainement des lipides.

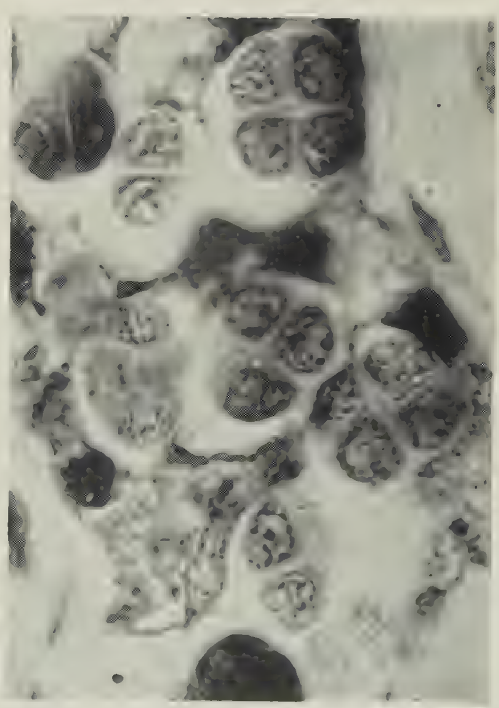
Or, en faisant comme d'habitude un témoin à l'acide monoiodacétique avant la coloration au néotétrazolium, nous avons constaté que cette membrane restait positive.

Pour expliquer ces résultats divergents obtenus dans la recherche des protéines sulfhydrilées, nous avons supposé que les lipides de la membrane pouvaient contenir des groupements réducteurs qui transforment le sel de diazonium en formazan. La négativité de la réaction de Chevremont et Frédéric s'expliquerait par le passage préalable des lames à la pyridine.

1







2

3

Nous avons alors précédé la réaction au néotétrazolium d'une extraction à la pyridine à 60° pendant 24 h. Cette fois, la membrane était négative. Si elle est riche en lipides, elle ne contient probablement pas de protéines sulfhydrilées.

La réaction au néotétrazolium sur coupes à la paraffine et à pH 8,8 peut donc témoigner non seulement de groupements —SH liés aux protéines, mais aussi de certains lipides.

En résumé, nous avons pu mettre en évidence par l'histochimie la présence de protéines sulfhydrilées dans le fuseau de *Tradescantia reflexa*. Nous avons constaté la présence de lipoprotéines sulfhydrilées dans le phragmoplaste comme dans les granulations pectiques de la lamelle moyenne. Ces faits semblent témoigner d'une même filiation entre ces différentes structures de la méiose.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1098.

(2) A. E. Mirsky et Ris, *J. Gén. Physiol.*, **34**, 1951, p. 475-492.

(3) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Science*, U. S. A., **116**, 1952, p. 323-327.

(4) Les chromosomes méiotiques du Criquet (*Locusta migratoria*) et du Triton (*Triturus cristatus*), les bandes du « chromosome géant » du Chironome, sont également positifs après cette réaction, mais avec moins d'intensité que chez *Tradescantia reflexa*. Dans tous ces cas, l'examen des coupes traitées simplement par le sel de diazonium, dernier temps de la méthode de Barrnett et Seligman, démontre que la coloration des chromosomes n'est pas liée à une azo-réaction d'amino-acides aromatiques.

(5) R. J. Barrnett, *Texas Repts. Biol. and Med.*, **13**, 1955, p. 611-622.

(6) L. Rapkine, *Ann. Phys. et Physicoch. Biol.*, **7**, 1931, p. 382-418.

(7) D. Mazia, *Sympos. Soc. exp. Biol.*, **34**, 1955, p. 335-357.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la vitesse de croissance d'une Rhodophycée monocellulaire marine, le* Rhodosorus marinus *Geitler, cultivée en milieu synthétique.* Note (*) de M. **Georges Giraud**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le *Rhodosorus marinus* (Porphyridiales) peut être cultivé dans un milieu purement synthétique. La vitesse de croissance est alors très rapide dans des limites étroites de température et de pH.

Peu d'algues marines ont été cultivées jusqu'à présent dans des conditions nutritives bien définies, c'est-à-dire en eau de mer artificielle.

Les cultures qui ont permis d'obtenir une croissance importante, concernent des Algues monocellulaires appartenant aux Chlorophycées (*Platymonas*, *Brachiomonas*), aux Chrysophycées ou aux Diatomées marines (1), (2).

Il faut y ajouter une Rhodophycée, très euryhaline, le *Porphyridium*

cruentum Naeg. (= *Porphyridium marinum* Kylin), utilisée dans de nombreuses études de physiologie (pigments; photosynthèse) [3].

J'ai pu isoler une souche d'une autre Porphyridiale, le *Rhodosorus marinus* Geitler, à partir d'une colonie développée en cristallisoir dans de l'eau de mer de Banyuls, et faire l'étude de ses caractéristiques de croissance, depuis 3 ans, dans des conditions bien définies.

Cet organisme se conserve dans un milieu pauvre en aliments nutritifs tel que le milieu A : NO_3Na : 0,12 g/l; PO_4HNa_2 : 0,02; citrate de fer : 0,0003. Mais il croît très rapidement dans des milieux beaucoup plus riches, semblables à ceux utilisés dans la culture des Chlorophycées d'eau douce, tel le milieu de Tamiya dilué 2 fois ou encore le milieu A concentré 10 fois, l'un ou l'autre additionné d'oligo-éléments selon la formule d'Hutner diluée 4 fois [4].

Les sels des milieux précédents sont ajoutés par exemple à de l'eau de mer, mais celle-ci peut être remplacée sans inconvénient par le milieu artificiel d'Harvey [5], ce qui permet d'utiliser un milieu de culture strictement synthétique [6].

La formule finalement adoptée, inspirée des milieux précédemment cités, est la suivante (en g/l) : ClNa, 25; SO_4Mg, $7H_2O$, 5; ClK, 1; Cl_2Ca, 1; NO_3Na, 2; PO_4HNa_2, 0,4; à laquelle s'ajoutent les oligo-éléments sous les formes suivantes (en mg/l) : BO_3H_3, 29; SO_4Zn, $7H_2O$, 22; SO_4Fe, $7H_2O$, 14; Cl_2Mn, $4H_2O$, 3,5; MoO_3, 1,5; SO_4Cu, $5H_2O$, 4; $(NO_3)_2Co$; $6H_2O$, 1.

Les sels des métaux lourds sont stabilisés en solution par adjonction d'acide éthylène-diamine-tétracétique (10 mg/l).

Le pH est ajusté à 7,8 par addition de quelques millilitres d'une solution de CO_3K_2 M.

Dans ces conditions une croissance rapide est obtenue grâce à un apport de CO_2 par barbotage d'air renfermant 0,5 % de ce gaz. Une forte agitation empêche la formation d'amas cellulaires et permet un éclairement homogène des cellules.

Les éclairements compris entre 5 000 et 10 000 lx sont très favorables. La température optimale de croissance du *Rhodosorus marinus* est de 20°C. Les cellules meurent en quelques heures au-dessus de 28°C et en 2 ou 3 jours à 25°C. Ces températures sont très inférieures aux températures mortelles pour les Chlorophycées d'eau douce.

Le tableau ci-joint indique les temps de génération dans différentes conditions de culture.

Les vitesses de croissance en eau de mer artificielle et en eau de mer naturelle sont comparables. Les temps de génération minimaux sont 3 à 4 fois inférieurs à ceux des chlorelles dans les mêmes conditions de température et d'éclairement.

Il est joint à titre de comparaison les temps de génération d'un *Platy-*

monas sp. de Roscoff, genre dont différentes souches ont été cultivées antérieurement et dont la croissance est plus rapide.

On peut constater que, pour un même milieu, l'inoculum le plus faible donne la vitesse de croissance la plus élevée.

Cultures de Rhodosorus marinus.

Temps de génération pour différentes conditions de milieux.
Comparaison avec *Platymonas sp.* Température, 20°C; éclairement, 10 000 lx.
e. m. s., eau de mer synthétique; s. n., sels nutritifs.

Milieux...	Eau de mer naturelle + s. n. + NO_3^-.		E. m. s. + s. n. + NO_3^-.		E. m. s. + s. n. + urée.	E. m. s. + s. n. + NO_3^-. sans Ca.	*Platymonas* E. m. s. +. s. n. + NO_3^-.
	a.	*b.*	*a.*	*b.*			
Temps minimal de génération (h).......	31	39	48	58	63	118	21
Temps de génération, de 0 à 7 jours (h)...	58	79	59	84	89	162	37
Densités initiales Di...	0,75	1,5	0,6	1,5	1	2	0,2
Densités finales Df....	5,5	6,5	4,3	6	3,7	4,1	4,5
Df-Di...............	4,75	5	3,7	4,5	2,7	2,1	4,3

Les densités initiales et densités finales après 7 jours, différentes dans les expériences notées *a* et *b*, sont exprimées en millimètres cubes d'algues par centimètre cube de culture.

A quantité d'azote égale, l'azote nitrique est un aliment plus favorable que l'urée qui est nocive pour les cultures prolongées. La nocivité de l'urée peut être due à une libération de NH_4OH en milieu alcalin.

Le $SO_4(NH_4)_2$ s'est révélé très toxique.

L'absence d'ion Ca^{++} ralentit la vitesse de croissance. Les variations des quantités de phosphate entre 0,1 et 0,5 g/l ne l'affectent pas.

La réduction de la salinité de 50 % est mortelle pour les cultures, contrairement au *Porphyridium* et au *Platymonas*.

La constance de la réaction ionique du milieu est très importante.

Les cultures faites à pH 7,8, voisin de celui de l'eau de mer, croissent rapidement. Un pH inférieur à 7 est très défavorable.

Quoique le milieu synthétique ne comprenne que des sels minéraux, on ne peut affirmer que le *Rhodosorus marinus* n'exige pas de vitamines. En effet, en raison de l'importance des parois mucilagineuses des cellules, il est possible que des Bactéries se développent auprès des Algues et leur apportent des vitamines indispensables. Toutefois, on ne constate pas de développement bactérien apparent dans les cultures saines.

Dans ces conditions de culture on retrouve les exigences écologiques d'une algue marine qui doit se développer dans la zone infralittorale, dans une eau de salinité et de pH constants, à température peu variable et non en cuvettes supralittorales comme *Platymonas*.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) L. Provasoli, J. A. Mc Langhin et M. R. Droop, *Arch. Mikrobiol. Dtsch.*, 25, 1957, p. 393.

(2) M. B. Allen, *Plant Physiology*, 31, 1956, suppl. XIX.

(3) E. I. Rabinowitch, *Photosynthesis, and related processes*, Interscience Publ., Inc. New-York, 1956, vol. 2, part. II.

(4) A. Moyse, *Ann. Biol.*, 32, 1956, p. 101.

(5) G. M. Smith, *Manual of phycology*, Chron. Bot. Co., Waltham, 1951.

(6) G. Giraud, *Bull. Soc. phycol. de Fr.*, 2, 1956, p. 5.

(Laboratoire de photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

AGRONOMIE. — *Horimologie industrielle de la banane. Gaines et réseaux diénergiques.* Note (*) de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Les entrepositaires-mûrisseurs de bananes qui appliquent les méthodes de traitements alternés (1), même grossièrement, diminuent le volume des « soldes » et des déchets en fin de maturation, jusqu'à le rendre nul. L'économie collective gagne ainsi environ 40 % de fruits de bonne qualité, car tel est le pourcentage de ces soldes et déchets que ces mêmes mûrisseurs étaient condamnés à subir dans le passé.

Nous avons vu (1) que l'homogénéisation d'un lot de régimes de bananes et l'acquisition d'une excellente qualité, tant biologique que commerciale à la maturation, nécessitaient des traitements administrés par « quanta complexes » ou « complexus ». Par ces vocables, nous tenons à signifier qu'il ne s'agit pas de simples rations ou doses, lesquelles contiennent la notion de divisibilité, mais de quantités pour lesquelles les termes adoptés impliquent en quelque sorte la notion d'unité minimale, impérieuse et indivisible.

Composition d'un complexus par la méthode des gaines et réseaux diénergiques. — Ayant enregistré un grand nombre d'observations, nous avons pensé à créer une méthode à l'aide de laquelle nous poursuivons nos études. Cette méthode est basée sur une théorie que nous schématisons seulement à grands traits dans cette courte Note.

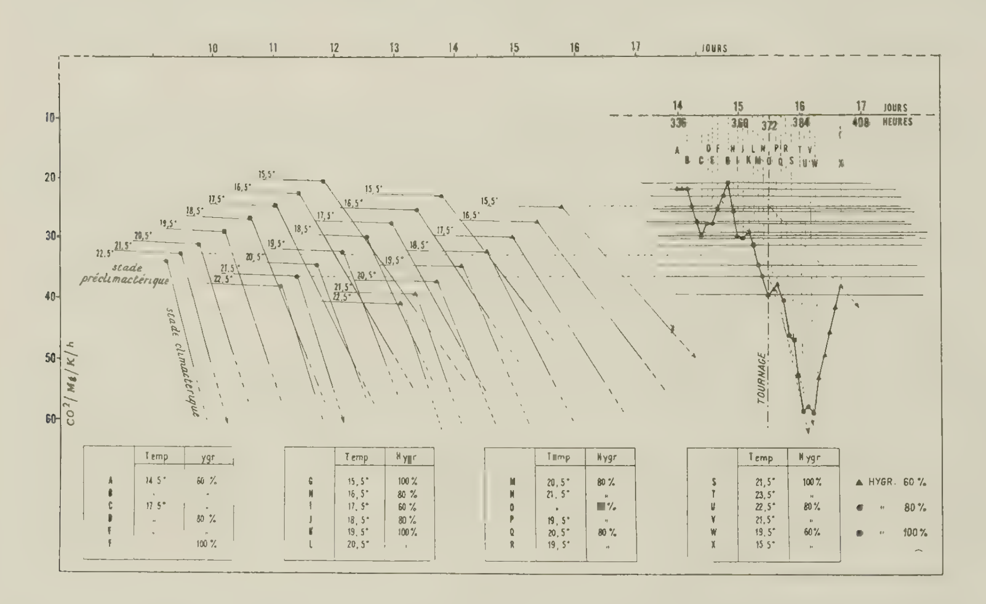
Un lot de régimes de bananes, non triés, donc hétérogènes, actifs ou inactifs à des degrés divers, arrivent dans un entrepôt pour être conservés et mûris. Le diagnostic posé et la température d'équilibre instantanée déterminée (2), imaginons que nous ayons réussi à réduire le degré hygrométrique du local à une valeur assez basse, non autrement précisée pour l'instant. Alors, avec une série de gicleurs appropriés, installés convenablement, nous recouvrons les fruits d'une pellicule d'eau, dont, ni la température ni le degré de pureté ne sont indiqués maintenant. Disposant d'une série de rampes à flamme de gaz contrôlée, nous introduisons avec discer-

nement le chauffage de la pièce. L'ambiance étant maintenue immobile (sauf par convection naturelle), nous lisons la température qui règne en différents lieux et constatons que celle-ci varie d'un point à un autre et que ses écarts, assez grands au début de l'observation, diminuent peu à peu, mais ne deviennent jamais nuls tant que nous demeurons dans l'immobilité. La pellicule d'eau cependant se transforme avec le temps en vapeur qui entoure chaque fruit d'un halo, prenant peu à peu l'allure d'une sorte d'auréole; les auréoles élémentaires se tiennent plaquées contre le fruit froid et inactif et, par contre, elles s'éloignent du fruit chaud et actif. A la longue, les unes et les autres fusionnent en une sorte de gaine, de forme grossièrement cylindrique, habillant chaque régime plus ou moins amplement suivant son degré d'activité. Chaque gaine se termine vers sa partie supérieure par une sorte de houppe, coiffant de près les régimes inactifs et s'allongeant au contraire au-dessus des régimes actifs ou activés. Si la distance entre le régime et le plafond n'est pas trop grande, la houppe acquiert vite l'aspect d'un champignon et ses extrémités retombent en parapluie. A la longue, en ambiance immobile et suivant la géométrie du chargement, les gaines viennent se greffer les unes aux autres pour donner naissance à un réseau rappelant un réseau de voies ferrées; enfin, sur celui-ci, viennent s'insérer des gaines analogues formées préalablement autour de chaque rampe de gaz allumée.

L'apparition de chaque élément du réseau ainsi décrit est certes fugace, mais il convient de retenir que, plus les régimes sont froids et inactifs, donc plus ils ont besoin d'être réactivés à cet instant en énergie et en substances, plus ils sont serrés de près par ce réseau que nous avons appelé « diénergique ». Il importe surtout de retenir la fonction que nous comptons lui faire exercer.

Les éléments du réseau sont constitués, pour commencer, de vapeur d'eau plus ou moins voisine de son point de rosée et sont dotés de perméabilité diélectrique différenciée que nous nous proposons de contrôler pour nous en servir. Les ions, créés, tant par les régimes actifs que par les flammes de nos rampes, qui y diffusent, les rendent immédiatement conducteurs. Les écarts de température entre les différents points du milieu en période d'immobilité, créent des chutes de potentiel, que nous pouvons d'ailleurs favoriser en utilisant sciemment des barres, tiges, chaînes, esses ou crochets de suspension composés de métaux différents, sans parler, ni d'introduction préméditée de plaques ou pièces métalliques quelconques de natures différentes, ni de création de champs électriques artificiels. Les éléments du réseau nous permettent ainsi de moduler le pH du micro-milieu et de provoquer ainsi l'intervention de différentes enzymes qui contrôlent la vitesse des réactions que nous désirons initier préférentiellement. Notre réseau remplit alors une fonction « diazymotique ».

Les gaines composant notre réseau diénergique sont porteuses et transporteuses d'énergie thermique. Les processus de conduction et de convection, qui sont presque inséparables dans notre entrepôt, jouent à l'instant considéré, avec prédominance en faveur des régimes inactifs; quant au processus de rayonnement, étant donné que la concentration du gaz carbonique dans le réseau n'est pas négligeable à cet instant, il intervient grâce au réseau pour amener l'énergie rayonnée à pied d'œuvre, à petite portée des fruits que nous désirons activer. Les substances volatiles émises par les régimes actifs et les produits de combustion du gaz, portés par les « voies » du réseau, sont dispensés aux régimes inactifs par le même mécanisme. Ces mêmes voies, en venant lécher les fruits retardataires, leur abandonnent la petite quantité de mouvement dont elles sont porteuses.



Tout se passe comme si les régimes actifs ou déjà activés, avec l'aide des rampes de gaz, parvenaient à amener les fruits handicapés à un niveau d'activité métabolique plus élevé, cependant qu'eux-mêmes se contentent presque de marquer le pas.

Si, en initiant un brassage ménagé, nous permettons alors à une partie des ions gazeux de se recombiner, pendant que les voies de notre réseau ne sont pas encore totalement brisées, nous achevons d'alimenter en ions gazeux les fruits faibles parce que nous avons modulé de cette façon la dilution ionique de leur micro-milieu. Notre « quantum » d'alimentation ([1]) est ainsi achevé et nous n'avons qu'à compléter notre complexus avec un brassage plus intense qui brise entièrement le réseau diénergique et ne permet plus que l'absorption du traitement précédent. On profitera du brassage pour rafraîchir avec grand ménagement. En effet, les réactions

que nous avons initiées à ce moment sont exothermiques et nous avons intérêt à éponger la chaleur dégagée pour en régler la poursuite. Suivant que nous sommes pressés de mûrir ou désireux de prolonger la conservation, le tout sans nuire à l'homogénéisation, nous réglerons notre refroidissement en conséquence.

Nous voyons de la sorte que la notion commune de temps-durée s'estompe en partie pour être remplacée par la notion de fréquence avec laquelle nous administrons des complexus de traitements sciemment organisés.

Sur le graphique ci-dessus, nous avons tracé un itinéraire obtenu avec un de nos lots habituels ([1]). Nous avons mouillé aux points B, C, E, H, I, J, M, P, et, tout en obtenant une qualité excellente, nous avons mûri ce lot en 62 h, alors que le lot témoin, traité sans cette précaution, nous a demandé 96 h.

(*) Séance du 16 juin 1958.
([1]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2404.
([2]) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1746.

PHYSIOLOGIE. — *Diabète rénal en « hypothermie provoquée »*. Note (*) de MM. **Jean Malmejac, Georges Neverre, Michel Bianchi, Claude Malmejac** et **Richard Fredenucci**, présentée par M. Robert Courrier.

Un abaissement de la température centrale jusqu'à 20°C réduit considérablement la sécrétion urinaire. Avant la forte oligurie à partir de 25-26°C, l'urine, dont la sécrétion est enregistrée goutte à goutte depuis les uretères, se charge en sucres réducteurs. La glycémie restant normale on assiste à l'apparition d'un véritable « diabète rénal » d'ailleurs réversible lors du réchauffement du chien.

La sécrétion urinaire diminue progressivement chez le Chien en hypothermie [A. Juvenelle et coll., 1953 ([1]); J. H. Talbot, 1951 ([2]); R. de Vernejoul et coll., 1954 ([3])], mais il est fréquent d'observer une nette reprise de cette sécrétion entre 30-24° C : elle précède alors l'arrêt de l'activité rénale qui se produit à 19-20° C [J. Malmejac, G. Neverre, Cl. Malmejac et R. Fredenucci, 1958 ([4])]. Un tel fait relèverait-il d'une dissociation possible, dans les effets du refroidissement, entre la filtration glomérulaire et la réabsorption tubulaire ?

On admet, d'une manière générale, en se basant sur les résultats de clearances de la créatinine, de l'inuline, du Diostrast ou de l'Umbradil en hypothermie que la diminution progressive de l'activité rénale affecte filtration et réabsorption [A. Juvenelle et coll., 1953 ([1]); A. Bergstrandt et G. Sterky, 1954 ([5]); B. Schmidt-Nielsen et R. P. Forster, 1954 ([6]), etc.]. L. B. Page et coll., 1955 ([7]) insistent sur le fait que la vitesse de filtration glomérulaire diminue en fonction sensiblement linéaire de la température

rectale. De leur côté, A. Bergstrandt et G. Sterky, 1954 ([7]) signalent que les troubles de l'activité tubulaire déjà étudiés par F. R. Winton et L. E. Baylin, 1948 ([8]) sont les plus prolongés....

Nous avons abordé cette étude en nous basant sur le passage éventuel de sucres réducteurs dans l'urine éliminée. La réabsorption glucidique par les tubes est le fait de mécanismes complexes [E. Lundsgaard, 1933 ([9]); H. M. Kalchar, 1937 ([10]); F. Lipman, 1941 ([11]); D. J. Lowell et coll., 1953 ([12])] vraisemblablement plus vulnérables que ceux qui interviennent au niveau des glomérules. S'il en est réellement ainsi un « diabète rénal » devrait se produire en hypothermie. C'est ce que confirme l'expérience.

Nous avons abordé cette étude chez le Chien refroidi par méthode physique, sous anesthésie à l'éther et en maintenant artificiellement une hyperventilation sous oxygène pur. C'est là, ainsi que nous l'avons montré, la meilleure technique pour atteindre, chez le Chien, une température centrale de 18-20° C sans qu'il se produise de fibrillation cardiaque (J. Malmejac, P. Plane et Cl. Malmejac, 1956) ([13]). Les deux uretères sont cathétérisés dans leur partie basse et le débit rénal est enregistré *d'une manière continue* à l'aide d'un compte-goutte de Rothlin. Les échantillons d'urine sont prélevés, soit pour des dosages « indicatifs », goutte par goutte, pour mieux surprendre le moment de l'apparition du sucre (à l'aide d'un papier indicateur utilisant le système enzymatique glucose oxydase-peroxydase : « Sucrindex » des Laboratoires Roussel), soit pour dosage chimique des sucres réducteurs, par la technique de N. Nelson, 1944 ([14]), application colorimétrique de la méthode de Somogyi. Dans le même temps, des prélèvements sanguins sont effectués pour glycémie (par cette même technique) ([15]).

L'urine émise contient généralement des sucres réducteurs au-dessous de 28-30° C. Leur taux ([16]) augmente *rapidement*; il peut atteindre 20 à 25 g/l dans des cas où la glycémie ne subit que de très faibles oscillations et reste basse ou voisine de la normale : 1,06 à 1,17 °/₀₀. La glycosurie s'installe donc *sans hyperglycémie*.

Lors du réchauffement, l'élimination sucrée urinaire est encore observée au-dessus du seuil thermique pour lequel elle a débuté. Elle ne régresse, le plus souvent, qu'après que la température centrale est remontée à la normale. En fait, le réchauffement dans un bain chaud à 40° C est rapidement conduit alors que la sécrétion urinaire, qui est complètement tarie à 19-20° C, ne se rétablit que très progressivement.

Le diabète rénal qui se produit en hypothermie provoquée, net au-dessous de 25° C, souligne l'existence, nous semble-t-il, d'une dissociation entre fonctions de filtration glomérulaire et de réabsorption tubulaire. Sous l'influence du refroidissement, la réabsorption glucidique dont la réalisation exige de délicates réactions chimiques, est plus profondément

troublée que la filtration surtout assujettie aux variations de la pression artérielle. Ainsi doit s'expliquer la production d'un véritable « diabète rénal » (la glycémie est normale) d'ailleurs transitoire et progressivement corrigé après le réchauffement.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) A. Juvenelle, D. Norberg, J. Lind, A. Bergstrandt et C. Wejelins, *J. Physiol.*, Paris, 45, 1953, p. 633.

(2) J. H. Talbot, *Cold injury*, J. Macy found, New-York, 1951.

(3) R. de Vernejoul, H. Metras, P. Ottavioli, E. Jean et R. Courbier, *Presse Méd.*, 62, 1954, p. 1679.

(4) J. Malmejac, G. Neverre, Cl. Malmejac et R. Fredenucci, *C. R. Soc. Biol.*, 1958 (sous presse).

(5) A. Bergstrandt et G. Sterky, *Acta Physiol. Scand.*, 31, 1954, p. 13.

(6) B. Schmidt-Nielsen et R. P. Forster, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 44, 1954, p. 233.

(7) L. B. Page, R. Kupsinel et J. W. Adams, *Amer. J. Physiol.*, 181, 1955, p. 171.

(8) F. R. Winton et L. E. Bayliss, *Human Physiol.*, Churchill, London, 1948.

(9) E. Lundsgaard, *Biochem. Z.*, 264, 1933, p. 209.

(10) H. M. Kalchar, *Enzymologia*, 2, 1937, p. 47.

(11) F. Lipman, *Advances Enzymol.*, 1, 1941, p. 99.

(12) D. J. Lowell, S. A. Greenspon, C. A. Krakower et J. A. Brain, *Amer. J. Physiol.*, 172, 1953, p. 709.

(13) J. Malmejac, P. Plane et Cl. Malmejac, *J. Physiologie*, 48, 1956, p. 628.

(14) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.

(15) Signalons que les conditions expérimentales où nous nous plaçons, les hyperglycémies (d'ailleurs très modérées de l'ordre de 1,20 à 1,50 °/₀₀) sont rares. Il ne se produit d'ailleurs pas d'hyperactivité médullo-surrénale (J. Malmejac, 1958).

(16) Les quantités d'urine émises sont réduites : la concentration est élevée.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur la mise en jeu des centres hémorégulateurs hypothalamiques.* Note (*) de M. **Marcel Avarguès**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Chien, l'injection de glycogène détermine une nette granulocytose neutrophile. En perfusion endocavitaire cérébrale, le glycogène déclenche des effets sanguins semblables, associés à une lymphopénie. Chez le Rat blanc, l'injection intrapéritonéale et, chez le Chien, l'injection intracarotidienne d'un lysat de granulocytes entraînent une augmentation du nombre des granulocytes neutrophiles, avec formes immatures.

Divers auteurs ont mis en évidence l'existence, principalement dans l'hypothalamus, de centres nerveux contrôlant la production des cellules sanguines et, plus spécialement, des granulocytes : G. Rosenow (1928) (7), F. Hoff (1936) (1), T. Aburaya (1937) (1). D'autres recherches ont porté sur le rôle des facteurs nerveux et endocrinien dans la stimulation de la

granulopoïèse. Nous avons nous-même abordé ce problème [3] et avons envisagé les mécanismes de mise en jeu des centres hémorégulateurs.

La stabilité sanguine, chez les Mammifères, nous a suggéré l'hypothèse d'une régulation du nombre des granulocytes, seuls retenus dans nos recherches, par un mécanisme humoral, les produits de destruction de ces cellules agissant sur les centres diencéphaliques. Ainsi, à une lyse granulocytaire intense correspondrait une production accrue et compensatrice.

Les données sur la cytochimie des granulocytes ne sont pas abondantes. A. Aschkenazy (1949) [2] note que les produits de leur destruction sont, pour les protides, ceux des nucléoprotéines. G. B. Wislocki et E. W. Dempsey (1946) [13] signalent la présence spécifique dans les granulocytes neutrophiles de glycogène. R. Wagner (1947) [11] en précise le taux : 4,23 μg par million de cellules. M. Wachstein (1948) [10] signale en outre la présence de phosphatase alcaline et l'existence de traces de glycogène dans les plaquettes.

H. Staub, K. Mezey et H. Golandas (1938) [8] notent que l'injection de glycogène chez le Chien au taux de 0,07 à 0,28 g/kg détermine une leucopénie par lymphopénie, bien qu'une granulocytose soit simultanément observée. H. Widmann (1951) [12] obtient des effets semblables chez le Cobaye après injection de glycogène au taux de 500 mg/kg.

Nous avons réalisé, chez le Chien, des expériences d'injection intra-artérielle de glycogène en solution dans du sérum physiologique; 20 cl d'une solution à 5 dg/l sont injectés dans l'artère carotide, soit une dose de 2 mg/kg pour un animal de 5 kg. Une sensible neutrophilie est déclenchée. Elle atteint, en moyenne de cinq expériences, 210 % du nombre initial, le nombre total de leucocytes augmentant de 80 à 98 %. Le maximum des effets est noté 4 ou 5 h après l'injection.

Nous avons également recherché l'action du glycogène par la technique de perfusion endocavitaire cérébrale, décrite par I. Leusen (1948) [5] et par J. M. Verstraeten (1950) [9]. Le liquide de perfusion, lui-même sans action sur l'équilibre sanguin, est additionné de glycogène au taux de 2 dg/l. Un débit de 5 cl/mn est établi pendant 25 mn. Une nette granulocytose neutrophile est observée, 50 % du nombre initial en moyenne, associée ici à une légère lymphopénie.

Nous avons poursuivi nos recherches en étudiant les effets des produits complets de la lyse des granulocytes. Leur séparation est réalisée par la méthode de R. Robineaux et J. Lebrun-Pagès (1950) [6]. La sédimentation est accélérée par la polyvinylpyrrolidone en solution à 3,5 % (Subtosan). Les granulocytes sont séparés par centrifugation du plasma et mis en suspension dans du sérum physiologique neutre. Cette suspension est alors soumise à une centrifugation à 6 000 t/mn pendant 45 mn, puis conservée de 12 à 18 h à 4°. Dans certains cas, avec des effets ultérieurs

semblables, nous avons réalisé la suspension dans de l'eau distillée neutre, l'isotonie étant rétablie avant l'injection du lysat à l'animal.

Chez le Rat blanc, l'injection intrapéritonéale d'une telle suspension de granulocytes lysés ou altérés, séparés de 2 cl de sang, détermine un accroissement du nombre total des leucocytes allant de 55 à 87 %, 6 à 8 h après l'injection. Le nombre des hématies demeure à peu près inchangé. La formule sanguine traduit une granulocytose de type neutrophile atteignant 43 % en moyenne de huit expériences. Une faible lymphopénie lui est associée.

Chez le Chien, l'injection intracarotidienne d'un lysat de granulocytes séparés de 200 cl de sang provoque, après 4 h, une nette leucocytose qui atteint en moyenne 185 % du nombre initial. La formule sanguine montre un accroissement du pourcentage des granulocytes qui passe, en moyenne, de 71 à 89 %. Cette granulocytose, de type neutrophile, s'accompagne d'une déviation vers la gauche des tableaux d'Arneth.

En conclusion, ces diverses expériences semblent montrer la sensibilité des centres régulateurs de la production des granulocytes aux produits de la destruction de ces éléments, et apportent des arguments favorables à l'hypothèse envisagée.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) T. Aburaya, *J. Chosen Med. Assoc.*, 27, n° 10, 1937, p. 68-69.
(2) A. Aschkenazy, *Exp. Ann. de Biochimie Méd.*, 1949, p. 309-387.
(3) M. Avargues, *Recherches sur la régulation de l'activité leucopoïétique de la moelle osseuse, Thèse de Sciences naturelles*, Université de Paris, n° 3, 1956, p. 820.
(4) F. Hoff, *Fortschr. Neurol.*, 8, 1936, p. 299-325.
(5) I. Leusen, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 75, 1948, p. 422-424.
(6) R. Robineaux et J. Lebrun-Pagès, *Sang*, 21, n° 7, 1950, p. 658-664.
(7) G. Rosenow, *Verh. Deutsch. ges. inn. Med.*, 1928, p. 385-388.
(8) H. Staub, K. Mezey et H. Golandas, *Klin. Wschr.*, 2, 1938, p. 1501-1506.
(9) J. M. Verstraeten, *Rev. Belge de Pathol. et de Med. experiment.*, 20, n° 1, 1950, p. 1-21.
(10) M. Wachstein, *J. Lab. clin. Med.*, 31, 1946, p. 1-17.
(11) R. Wagner, *Blood*, 2, 1947, p. 235-243.
(12) H. Widmann, *Z. ges. inn. Med. Grenzgeb. Deutsch.*, 6, n° 7-8, 1951, p. 212-219.
(13) G. B. Wislocki et E. W. Dempsey, *Anat. Rec.*, 96, 1946, p. 249-277.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculte de Médecine, Alger*).

PHYSIOLOGIE. — *Spermatogenèse du Verdier obtenue, en hiver, par l'éclairement artificiel ou l'injection d'hormones.* Note (*) de MM. **Raymond Ferrand** et **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

Le Verdier (*Ligurinus chloris* L.) est un oiseau nidicole commun en toutes saisons dans l'Ouest de la France. Il niche en avril, mai, juin et

juillet. Le cycle sexuel des mâles est traduit par les poids testiculaires suivants recueillis sur des individus capturés à des dates échelonnées : 0,8 à 1,7 mg en automne; 1,2 mg en janvier; 4,1 mg en février; 18 mg en mars; 150 à 390 mg d'avril jusqu'à la fin de juillet; 5 mg en août.

En vue de déterminer l'influence de la durée du jour sur l'activité reproductrice du Verdier, 11 mâles au repos saisonnier ont reçu, à partir du 18 janvier, l'éclairement additionnel fourni par une ampoule électrique de 40 W fonctionnant entre 1 h 1/2 et 8 h 1/2 du matin.

Les mâles sacrifiés les 22 février et 25 mars manifestaient une intense activité génitale : le poids moyen des deux testicules atteignait 130 mg en février et 112 mg en mars; l'examen histologique de la gonade, par le procédé des frottis ou des coupes, révélait toujours la présence de nombreux spermatozoïdes. Par contre, les testicules des témoins captifs étaient de taille minime mais accusaient cependant une faible croissance dénotée par les pesées successives : 1,3 mg en janvier; 1,8 mg en février; 4,7 mg en mars. Ces résultats montrent l'importance de la durée du jour pour le déroulement du cycle reproducteur du Verdier.

Afin de rechercher si la lumière additionnelle donnée en janvier et février demeure ultérieurement nécessaire pour maintenir l'activité induite, trois mâles ont été replacés, le 24 février, dans les conditions naturelles d'éclairement. Ces oiseaux sacrifiés vers la fin de mars, un mois après la suppression de la lumière électrique, portaient des testicules actifs sensiblement aussi lourds que ceux des sujets toujours illuminés (moyenne 95 mg) et 20 fois plus volumineux que ceux des témoins captifs ayant constamment séjourné à la lumière du jour. Cette observation indique que la poursuite de l'éclairement additionnel n'est pas indispensable, en mars, pour entretenir la réaction qu'il a antérieurement provoquée.

La lumière artificielle paraît susciter le développement des testicules en stimulant la production des gonadotrophines hypophysaires. Effectivement, les injections d'une gonadotrophine étrangère — 50 U. I. de gonadotrophine équine administrées tous les trois jours durant trois semaines — entraînent la croissance des testicules; après un tel traitement institué en février, les glandes mâles atteignent 86 mg (extrêmes : 57; 128 mg) et possèdent toujours des spermatozoïdes.

Si la réponse testiculaire du Verdier relève bien d'une stimulation hypophysaire induite par l'illumination, est-il possible de concilier une telle explication avec le comportement apparemment paradoxal des mâles dont l'activité persiste en mars, en dépit de la suppression de la lumière artificielle qui l'a engendrée ? On pourrait invoquer une sorte d'activité « rémanente » du mécanisme gonadostimulant mais il semble plus plausible de penser que la durée naturelle des jours a atteint, en mars, une valeur suffisante pour entretenir le fonctionnement de ce mécanisme.

Cette présomption repose sur les arguments suivants :

— Les testicules des verdiers témoins, bien qu'ils soient encore réduits en mars, présentent néanmoins à cette époque une recrudescence nette de leur développement;

— Il a été relaté par P. H. Damste (1947) que des verdiers en activité saisonnière reviennent au repos prématurément si, en mai, ils sont placés dans l'obscurité (1);

— Des expériences analogues ont révélé que des chardonnerets, préalablement stimulés par l'illumination donnée en hiver, régressent s'ils sont astreints à 7 h quotidiennes d'éclairement, durée inférieure à celle des jours de mars (2).

La thyroxine peut aussi stimuler, en hiver, la spermatogenèse du Verdier : sept injections de 50 μ g, espacées de trois jours, provoquent, en février, un accroissement de sept fois du poids de la gonade; la majoration atteint 20 fois en mars (moyenne : 97 mg; extrêmes : 35; 182 mg) et aboutit alors à la formation de spermatozoïdes.

One dose de thyroxine trois fois plus forte entraîne un développement testiculaire moindre (68 mg) mais, par contre, déclenche la mue du plumage.

Ces données vérifient les expériences similaires réalisées avec plusieurs *nidicoles* : Moineau domestique, Serin des jardins, Pinson commun (3). Il est vraisemblable que la thyroxine exerce son effet en association avec la fonction gonadotrope hypophysaire, ainsi que les faits rapportés sur les espèces précédentes tendent à le démontrer.

Conclusions. — *a*. Le Verdier mâle soumis dès le milieu de janvier à un éclairement artificiel présente, en février et mars, une activité testiculaire complète.

b. La suppression de l'illumination, vers la fin de février, n'entraîne pas, durant le mois suivant, le retour au repos sexuel.

c. Les injections de gonadotrophine équine déclenchent en hiver, dans les conditions naturelles d'éclairement, le développement des testicules.

d. La thyroxine administrée en hiver stimule la spermatogenèse; son effet est particulièrement intense en mars, vers le début de la reprise saisonnière.

e. La lumière paraît exercer son action sexuelle par l'intermédiaire de la fonction gonadotrope hypophysaire; la thyroxine semble intervenir de concert avec cette fonction.

(*) Séance du 9 juin 1958.

(1) P. H. Damste, *J. exp. biol.*, 24, 1947, p. 20-35.

(2) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2253.

([3]) L. Vaugien, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 302; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 205; P. Brisson, L. Vaugien, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 364.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Chambre étanche à liquide permettant, par annulation des pulsations cérébrales, la dérivation, par microélectrodes placées stéréotaxiquement, des potentiels cellulaires au niveau diencéphalique.* Note de MM. **Eduardo Oswaldo-Cruz** et **Pierre Aléonard**, présentée par M. Robert Courrier.

L'emploi de microélectrodes pour l'étude individuelle des neurones du cerveau nécessite un très haut degré de stabilité mécanique devant permettre à la microélectrode de garder une position fixe par rapport à la cellule étudiée; c'est dire que la stabilité doit être réalisée à quelques microns près.

Habituellement, les ouvertures pratiquées dans la boîte crânienne laissent voir des battements de la surface cérébrale, battements liés aux pulsations cardiaques et aux mouvements respiratoires. Lors de l'étude par divers auteurs d'unités cellulaires corticales, plusieurs procédés ont été utilisés pour réduire ces battements, le plus simple et le moins efficace étant le retrait du liquide céphalo-rachidien, principal transmetteur des pulsations. Le plus élaboré consiste à rétablir, après introduction de la microélectrode, les conditions hydrostatiques normalement présentes avant l'ouverture. Des appareils variés ont été proposés par Amassian ([1]), Li et Jasper ([2]), Philips ([3]), Davies ([4]), Mountcastle, Davies et Berman ([5]). Ces derniers auteurs ([4]), ([5]), partant de l'observation de Forbes ([6]) qui, le premier, reconnut que les battements disparaissent quand un système fermé, plein de liquide, coiffe l'ouverture crânienne, réalisèrent un système pratique permettant, dans d'excellentes conditions, les descentes d'électrodes dans le cortex cérébral. Pour les dérivations profondes (diencéphaliques) que nous entreprenions sous la direction de D. Albe-Fessard, nous avons, sur les conseils de celle-ci, cherché à réaliser un appareil analogue, mais adapté aux conditions de dérivation stéréotaxique imposées par notre travail. Une tentative analogue avait déjà été faite par Machne et Segundo ([7]), mais leur appareil nécessitait une nouvelle fixation du système clos avant chaque descente. Notre modification, au contraire, permet, le système clos étant fixé, d'opérer des déplacements latéraux de l'électrode, et par conséquent des descentes multiples.

Description. — L'appareil présenté ici (*fig.* 1) permet l'exploration de structures localisées entre les plans A + 2 et A + 23 (Atlas stétéotaxique du Chat) ayant des latéralités inférieures à 10 mm de chaque côté de la

ligne médiane. Il est utilisé avec l'appareil de Horsley-Clarke de construction française et un dispositif à vis micrométrique qui lui est normalement associé. Sur la pièce de descente verticale de ce dispositif, est fixée

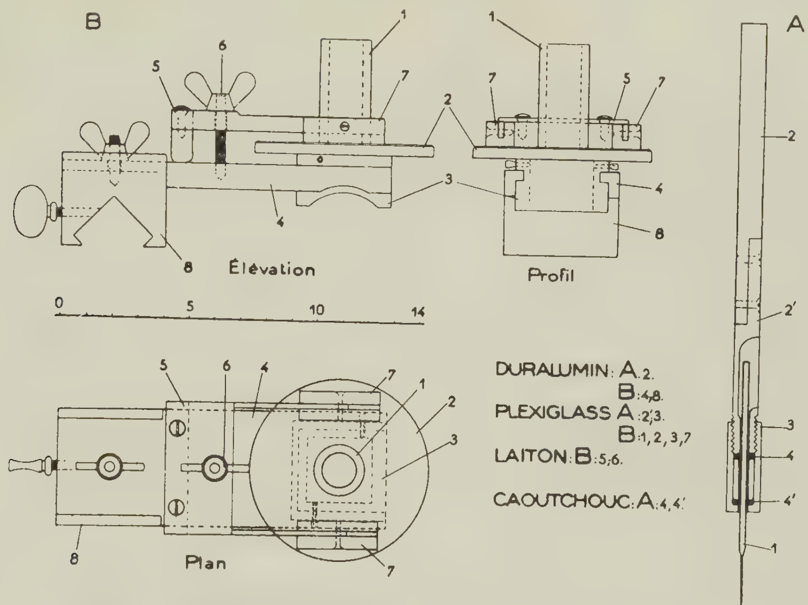


Fig. 1. — Dessin coté de l'appareil. *Voir* description dans le texte.

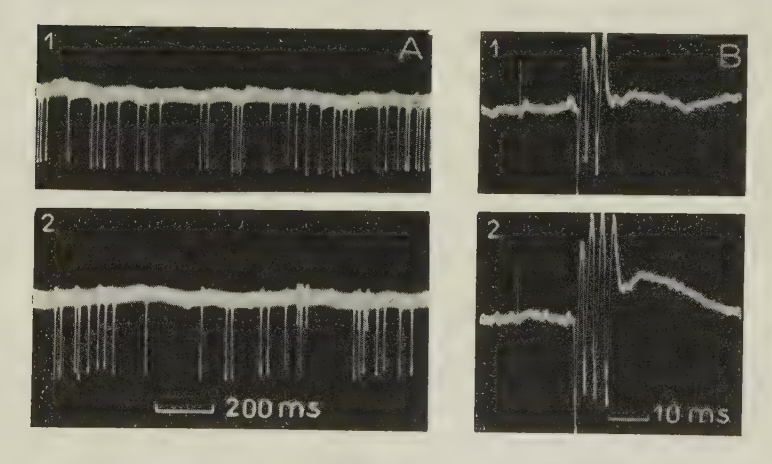


Fig. 2.

A. Une unité donnant des « pics » spontanées est observée chez un chat éveillé; 20 mn séparent les enregistrements 1 et 2.

B. Les réponses d'une même unité cellulaire lors de la stimulation du membre antérieur sont enregistrées à deux heures d'intervalle en 1 et 2.

une tige (A, 2, 2') portant un piston creux (A, 3) à l'intérieur duquel vient se fixer la microélectrode de verre (A, 1). Celle-ci est rendue solidaire du piston par l'intermédiaire de deux anneaux de caoutchouc (A, 4, 4') compri-

més au moment où l'on visse le piston (en A, 3) sur la tige porteuse. Le piston est introduit dans un corps cylindrique (B, 1) fixé à un disque de plus grand diamètre (B, 2) qui vient reposer, par sa face inférieure, comme un couvercle, sur les bords bien dressés d'une boîte carrée sans fond (B, 3) enchâssée dans une plaque métallique (B, 4) qui la lie au bras de l'appareil stéréotaxique. La surface de la boîte, et par suite son couvercle, sont ainsi maintenus parallèles au plan horizontal, ce qui assure en même temps la verticalité du système piston-électrode qui doit être rigoureuse.

Après l'ouverture crânienne désirée, la boîte sans fond est fixée sur l'os au moyen de ciment dentaire. L'enceinte étanche constituée par l'ensemble crâne-boîte de matière plastique transparente est alors refermé par le couvercle porteur du corps de piston. Ce couvercle est maintenu par un dispositif à ressort (B, 2). De surface largement plus grande que l'ouverture de la boîte, il permet des déplacements par glissements latéraux sans que l'étanchéité soit compromise. La perfection de l'étanchéité entre la boîte et son couvercle, ainsi qu'entre le corps de pompe et le piston, est assurée par de la vaseline. L'ensemble est rempli de liquide physiologique, une prise latérale permettant l'évacuation des bulles d'air et du liquide chassé par la descente du piston.

Nous avons pu, dans ces conditions, pratiquer des dérivations juxtacellulaires de l'activité électrique d'un seul neurone pendant des temps assez longs, le maximum ayant été 2 h 40 mn chez un animal anesthésié au chloralose. Chez des animaux éveillés, et simplement paralysés au flaxédil après anesthésie opératoire à l'éther, les temps d'observation possible sont généralement moins longs; nous avons pu cependant étudier, dans ces cas, la même unité cellulaire pendant des temps compris le plus souvent entre 30 et 65 mn (voir *fig.* 2), ce qui est amplement suffisant pour effectuer les enregistrements utiles.

(1) V. E. Amassian, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 5, 1953, p. 415-438.
(2) C. L. Li et H. Jasper, *J. Physiol.*, 121, 1953, p. 117-140.
(3) C. G. Philips, *Quart. J. exp. Physiol.*, 41, 1956, p. 58-69.
(4) P. W. Davies, *Science*, 124, 1956, p. 179-180.
(5) V. B. Mountcastle, P. W. Davies et A. Berman, *J. Neurophysiol.*, 20, 1957, p. 374-407.
(6) H. S. Forbes, *Arch. Neurol. Psychiat., Chicago*, 19, 1928, p. 751-761.
(7) X. Machne et J. P. Segundo, *J. Neurophysiol.*, 19, 1956, p. 232-240.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée de l'École des Hautes-Études, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris*, 16e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *La vascularisation de la région hypothalamo-hypophysaire chez l'Hippocampe.* Note de M. **Christian Da Lage**, présentée par M. Robert Courrier.

Il n'existe pas, chez l'Hippocampe, de vaisseaux reliant l'hypothalamus à l'hypophyse. En revanche, certains capillaires parviennent à l'adénohypophyse à travers la *pars nervosa* où ils pourraient s'être enrichis en neurosécrétat, et jouer ainsi un rôle dans les régulations hypophysaires. Il est possible qu'à ce mode de contrôle s'ajoute une régulation nerveuse directe, par des fibres émanant des noyaux préoptiques.

Depuis les travaux de Green et Harris [1], il est communément admis que, dans toute la série des Vertébrés, l'hypophyse est irriguée par du sang veineux provenant, par l'intermédiaire d'un système vasculaire porte, de l'éminence médiane de la neurohypophyse. C'est sur cette particularité, et sur le fait que le réseau capillaire primaire du système porte est en contact étroit avec des fibres neurosécrétoires hypothalamiques, que se fonde la théorie neuro-humorale d'un contrôle hypothalamique du fonctionnement adénohypophysaire.

La majorité des Téléostéens semble cependant faire exception à ce schéma général. Un travail récent de H. Legait [2] conclut à l'inexistence du système porte chez 12 Téléostéens d'eau douce étudiés par cet auteur.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur la neurosécrétion diencéphalique de l'Hippocampe, nous avons été amené à étudier le mode de vascularisation du complexe hypothalamo-hypophysaire de ce Syngnathidé.

Quarante-six Hippocampes (*Hippocampus guttulatus* Cuv.) des deux sexes ont été injectés d'encre de Chine *in vivo* et par voie intracardiaque. Après fixation au formol salé à 10 %, 11 régions céphaliques ont été décalcifiées par l'acide trichloracétique, incluses à la paraffine et coupées en série à 15 μ dans les plans sagittal, transversal et horizontal. Les 35 autres régions ont été transparifiées selon la technique de Spalteholz [3] et examinées à la loupe binoculaire.

L'hypophyse de l'Hippocampe se distingue de celle de la plupart des Téléostéens par la présence d'une *pars nervosa* entourant le lobe principal sur presque toute sa surface, sauf dans les régions antérieure et inférieure. En outre, à la partie antéro-supérieure de la glande se trouve un lobe bien individualisé qui pourrait être l'équivalent du lobe céphalique de l'hypophyse des autres Téléostéens et semble spécifique de ce groupe.

Selon nos observations, la vascularisation du complexe hypothalamo-hypophysaire de l'Hippocampe se présente de la manière suivante :

1° Une ou deux artères de calibre moyen (30 à 50 μ) gagnent la région antérieure du tuber, immédiatement au-dessous du chiasma optique;

elles se divisent aussitôt en plusieurs rameaux qui fournissent une irrigation capillaire symétrique très riche aux deux noyaux préoptiques. Les veinules efférentes traversent la masse du diencéphale et se déversent dans le système veineux périphérique du cerveau.

2° Quelques artérioles de petit calibre (20 μ) atteignent, de chaque côté, l'hypophyse en deux endroits différents :

a. Certaines d'entre elles gagnent le lobe que nous avons décrit à la partie antéro-supérieure de la glande.

b. Les autres pénètrent dans la partie antéro-latérale du manchon neuro-hypophysaire qui coiffe le lobe principal et s'y ramifient, assurant à la neurohypophyse sa vascularisation propre; quelques-uns des rameaux ainsi formés s'enfoncent dans le parenchyme adénohypophysaire et s'y résolvent en capillaires. Les deux territoires vasculaires de l'adénohypophyse que nous venons de décrire sont en grande partie autonomes. Mais les veinules efférentes confluent à la partie antéro-inférieure de la glande en un gros tronc qui se dirige verticalement vers la base du crâne et se jette dans un lacis veineux lâche noyé dans le conjonctif dure-mérien, et tributaire des veines cardinales antérieures.

Nous n'avons observé aucune liaison vasculaire entre l'hypothalamus et l'hypophyse. Les quelques rares capillaires qui relient la région hypothalamique à la région hypophysaire sont des capillaires pie-mériens; ils demeurent superficiels et n'établissent de rapports ni avec le tissu cérébral, ni avec le complexe hypophysaire.

Il est possible que les vaisseaux qui parviennent au tissu adénohypophysaire par la neurohypophyse s'y soient enrichis en substances liées au neurosécrétat AF-positif; celui-ci est en effet abondant dans la *pars nervosa*, notamment autour des vaisseaux. Une telle disposition n'est pas sans analogie avec les contacts neurosécréto-vasculaires des Vertébrés supérieurs. Mais nous avons décrit d'autre part (4) des fibres neurosécrétoires émanant du noyau préoptique et pénétrant dans l'adénohypophyse, où elles s'insinuent entre les cordons de cellules glandulaires.

Le contrôle hypothalamique du fonctionnement hypophysaire pourrait donc s'exercer par deux mécanismes distincts : un mécanisme neurosécrétoire direct et un mécanisme neurosécréto-vasculaire distal.

(1) J. D. Green et G. W. Harris, *J. Endocrinol.*, 5, 1947, p. 136-146.
(2) H. Legait, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957 (sous presse).
(3) W. Spalteholz, Leipzig, 1914.
(4) C. Da Lage, *C. R. Assoc. Anat.*, 85, 1955, p. 361-366.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Nouvelle méthode d'exploration de la digestion par capsule radio électrique ingérable*. Note (*) de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les méthodes classiques d'exploration de la digestion présentent des inconvénients multiples. Il vient donc à l'esprit d'utiliser des méthodes électroniques modernes pour explorer la digestion.

Dans ce but, nous avons construit en 1955, une pastille ou capsule radioélectrique destinée à être déglutie par le malade et à donner des renseignements sur la physiologie des organes digestifs. C'est une application du répondeur passif de Magondeaux.

Dans cette méthode, un quartz portant sur chaque face des électrodes reliées à une antenne, est mis en oscillation par des impulsions de 1 ou 2 μs avec un intervalle de 1/25 000e de seconde, d'une fréquence égale à celle de sa fréquence de résonance ou sur un de ses harmoniques impairs. Dans l'intervalle des impulsions, le quartz continue à osciller et émet des signaux radioélectriques sur sa fréquence propre.

Nous avons modifié cet appareil industriel d'une façon importante.

1° L'ensemble a été placé dans une capsule ingérable en plastique de la dimension d'un comprimé d'aspirine. En conséquence :

2° Nous avons considérablement réduit le volume du quartz.

3° Au lieu de le mettre en liaison avec une antenne, nous avons relié les deux électrodes par une boucle électrique entourant directement le quartz.

4° Cette boucle est interrompue mais peut se refermer par son élasticité propre.

En interrompant la boucle, nous supprimons l'émission propre du quartz excité. Dès que la boucle se referme à nouveau, l'ensemble quartz-spire peut à nouveau osciller et ces oscillations électromagnétiques propres sont perçues à distance.

Le produit à éprouver sera inséré dans la coupure de la spire. On utilise par exemple, des protides ou des lipides solides, ou d'autres produits à volonté. En insérant un élément solide, on provoque l'ouverture de la spire, mais dès que cet élément à éprouver est digéré, la spire qui est élastique revient sur elle-même et ferme le contact de sorte que le quartz peut à nouveau osciller. Une variante est constituée en fixant le produit à éprouver à l'extérieur de la capsule. Dès la fin de la digestion, la pression ainsi exercée est supprimée et l'oscillation s'arrête. L'arrêt du signal extérieur indique donc dans ce cas, la fin de la digestion.

La capsule peut être repérée aux rayons X, grâce à une plaque en fer

doux ou aimantée ce qui, en plus, permet de la fixer de l'extérieur par un champ magnétique.

Technique d'exploration. — On insère entre les contacts métalliques la matière à éprouver. La pilule est absorbée par le sujet. Dès ce moment, on place le sujet dans un champ d'impulsions Radar de très faible intensité. Dès que le contact se ferme par suite de la digestion du produit interposé, le quartz devient émetteur d'ondes électromagnétiques.

Celles-ci déclenchent sur l'appareillage récepteur extérieur, un signal lumineux ou sonore. On peut donc connaître exactement le temps de la digestion pour les matières qu'on désire éprouver. On peut fixer le quartz par des aimants extérieurs dans l'estomac, le jéjunum, l'iléon ou le côlon.

D'autres explorations peuvent être faites, par exemple, les pressions internes du tube digestif, la température interne et le pH par simple modification de la capsule.

Depuis la création de notre capsule radioélectrique autoémettrice en 1955 ([1]), d'autres pilules ou pastilles radioélectriques ont été créées, en particulier, en Allemagne et aux États-Unis fin 1957, mais celles-ci sont beaucoup plus volumineuses car elles sont constituées par un émetteur classique avec pile et transistor. D'autre part, leur vie est limitée à la durée de la pile et leur prix de revient est élevé alors que notre dispositif ne connaît aucun de ces inconvénients.

Rappelons que notre dispositif a la dimension d'un comprimé d'aspirine. Il est donc dégluti sans aucune difficulté.

([1]) Brevets francais et étrangers, 1950.
(*) Séance du 16 juin 1958.

NUTRITION. — *Influence de l'auréomycine sur les échanges respiratoires du Rat blanc.* Note (*) de M. **Jean Abraham**, Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez le Rat en croissance, l'auréomycine utilisée avec un régime à base de farine blanche additionnée de lysine, élève la valeur du Q. R. et abaisse la consommation d'oxygène par unité de gain de poids. L'effet de croissance de cet antibiotique va donc de pair avec une formation accélérée de lipides et une épargne de la dépense énergétique.

Les antibiotiques, améliorant la valeur de croissance de régimes carencés, semblent en quelque sorte compenser le déficit de tel ou tel métabolite essentiel : vitamines, substances minérales. On en a déduit que les anti-

biotiques exerçaient une action d'épargne à l'égard de certains besoins spécifiques. Or, tous ces besoins sont fonction du besoin primordial de l'organisme, à savoir le besoin énergétique. Peu de travaux ont été consacrés à l'influence des antibiotiques sur la dépense calorique. Nous citerons Ludvigsen et Thorbek ([1]) qui signalent chez le Porc une diminution de cette dépense sous l'action de l'auréomycine.

D'autre part, en favorisant le gain de poids, les antibiotiques agissent nécessairement sur la lipogénèse, puisque le taux des lipides corporels est d'autant plus élevé que l'animal pèse plus lourd. Dans des conditions particulières, il a même été démontré chez le Rat que le bénéfice pondéral imputable aux antibiotiques correspondait presque uniquement à un engraissement précoce [Calet ([2]), ([3])]. Cette influence — secondaire ou immédiate — sur la lipogénèse doit donc se traduire au niveau du quotient respiratoire.

C'est à partir de ces données que nous avons entrepris d'étudier les effets des antibiotiques sur les échanges respiratoires.

Les essais ont porté sur le Rat en croissance, soumis à un régime de farine blanche, additionné de 1 % de DL-lysine, enrichi en lipides et équilibré du point de vue minéral et vitaminique. Cette ration assure par elle-même une croissance appréciable, quoique encore suboptimale (environ 1,5 g par jour), ce qui permet aux antibiotiques d'exercer leur effet. C'est l'auréomycine qui a été utilisée à la dose de 100 mg par kilogramme de ration.

Nous avons adapté au Rat l'enceinte respiratoire à circuit fermé décrite par Cahn et Houget ([4]) pour le Lapin. Nous utilisons en outre des cages à métabolisme à l'intérieur de cette chambre, ce qui permet de *mesurer pendant toute la croissance et de manière continue* ([5]) les dépenses énergétiques et matérielles du Rat. Ce dispositif a été réalisé en double et, ainsi, nous avons pu comparer simultanément le comportement d'animaux témoins et d'animaux soumis aux antibiotiques. Deux types d'expériences ont été réalisés.

Essais tournants. — Ayant en cours des expériences de croissance portant sur des rats pris au sevrage, nous avons étudié successivement une dizaine de groupes d'animaux dont les poids s'étageaient entre 50 et 150 g. La comparaison entre les lots témoins et antibiosupplémentés se faisait d'après l'âge. Chaque groupe (3 animaux) vivait 6 jours dans l'enceinte respiratoire. L'essai total a duré 48 jours. L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau I.

Les différences entre les deux lots sont hautement significatives. Les rats placés aux antibiotiques étant les plus gros, il est normal que leurs échanges respiratoires soient supérieurs à ceux des témoins. Mais, de ces observations portant sur un assez grand nombre d'animaux (48 rats),

on peut dégager deux faits plus caractéristiques du mode d'action de l'auréomycine sur la thermochimie respiratoire : augmentation du Q. R., diminution des échanges par gramme de gain de poids.

TABLEAU I.

	Témoins.	Antibiosupplémentés.
Q. R.	0,93	0,97
CO_2 (l/jour/rat)	6,49	7,28
O_2 (l/jour/rat)	6,96	7,53
CO_2 (litre par gramme de gain de poids)	4,44	2,89
O_2 (litre par gramme de gain de poids)	4,76	2,99

Essais continus. — Un lot de 24 rats homogènes, pesant environ 50 g, est réparti en trois groupes : 8 animaux sont sacrifiés de suite et l'on analyse leur composition corporelle pour permettre ensuite de définir le gain de poids des deux autres groupes; 8 rats sont placés au régime à la farine blanche supplémentée par la lysine; 8 rats reçoivent la même ration additionnée d'auréomycine. Dans chacune de ces deux séries, on choisit trois sujets dont on mesure en continu les échanges respiratoires et la dépense azotée (fécès et urine), le reste des animaux vivant dans des cages ordinaires. L'essai total a duré 23 jours, après quoi les rats furent sacrifiés et leur composition corporelle analysée. L'ensemble des résultats se trouve dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Témoins.	Antibiosupplémentés.
Gain de poids total par rat (g)	29,3	48,3
N total retenu (g)	0,847	1,313
Protéines élaborées (g)	5,3	8,21
Protéines/gain de poids (%)	18	16,9
Lipides élaborés (g)	5,53	11,46
Lipides/gain de poids (%)	18,9	23,6
Q. R.	0,93	0,98
CO_2 total par rat (l)	131	170
O_2 total par rat (l)	141	174
CO_2 par gramme de gain de poids (l)	4,47	3,5
O_2 par gramme de gain de poids (l)	4,81	3,59
CO_2 par gramme N retenu (l)	155	129
O_2 par gramme N retenu (l)	166	132,5

Ces valeurs conduisent aux commentaires suivants :

— la croissance et le taux d'ingestion ont été identiques chez les animaux placés en enceinte respiratoire et chez les sujets élevés en cages ordinaires;

— l'effet de croissance de l'auréomycine se solde par un bénéfice pondéral de 65 %, chiffre élevé et caractéristique de l'effet des antibiotiques tout au début de la croissance ([7]), ([8]);

— par unité de gain de poids les animaux antibiosupplémentés élaborent plus de lipides et moins de protéines que les témoins;

— cette formation accrue de lipides s'accorde avec le fait que le Q. R. s'élève sous l'influence de l'auréomycine;

— cet antibiotique abaisse nettement la consommation d'oxygène (— 23 %) et le dégagement de gaz carbonique (— 25 %) par unité de gain de poids;

— il en est de même si l'on rapporte les échanges au gramme d'azote retenu.

Il semble donc que l'auréomycine économise l'énergie au cours des processus de croissance, que l'épargne porte sur la dépense d'entretien ou sur la dépense liée à la construction de nouveaux tissus. Tout au long du développement, ces deux paramètres évoluent en sens contraire : le besoin global en est la résultante. Agissant comme facteur de croissance pondérale, les antibiotiques diminuent la part relative de l'entretien au profit de la construction et c'est peut-être là l'explication de leur action d'épargne énergétique. D'autre part, ils élèvent la valeur du Q. R. du fait d'une formation accélérée de matières grasses.

Notons cependant que ces manifestations se limitent aux états anaboliques tels que la croissance. D'autres études nous ont montré que l'auréomycine ne modifiait aucunement le Q. R. du Rat protéiprive.

Les actions d'épargne des antibiotiques à l'égard de nombreux métabolites pourraient donc avoir comme clé commune l'économie réalisée au niveau du besoin énergétique de croissance.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) J. Ludvigsen et G. Thorbek, *Bull. Sta. Exp. Danoise Bull.*, **283**, 1955 (en danois).

(2) C. Calet et R. Jacquot, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1370.

(3) C. Calet, *Ann. Zootechn.*, **1**, 1956, p. 5-59; **2**, 1956, p. 111-160.

(4) T. Cahn et J. Houget, *J. Physiol.*, **44**, 1952, p. 115.

(5) Les animaux quittent la chambre respiratoire 1 h par jour et l'on ne tient pas compte de l'heure qui suit la remise en marche, temps suffisant pour obtenir la mise en équilibre du système d'après la formule de Heusner (6). Ainsi, les échanges sont mesurés 22 h sur 24.

(6) A. Heusner, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 2254.

(7) A. Rerat, L. Escribano et R. Jacquot, *Arch. Sc. Physiol.*, **11**, 1957, p. 331-346.

(8) J. Abraham et O. Champigny, *Ann. Nutr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *L'aliment proctodéal chez la Fourmi* Dolichoderus Quadripunctatus (*Dolichoderidæ*). Note de M. **Claude Torossian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dolichoderus quadripunctatus nourri ses larves avec un aliment proctodéal. Le stimulus responsable de ce comportement est la présence de larves du troisième stade dans un élevage. Les échanges de nourriture, une fois déclenchés, s'étendent ensuite aux autres membres de la colonie ; ils cessent avec la disparition des larves du troisième stade.

En élevant des colonies de la Fourmi *Dolichoderus quadripunctatus* (Dolichoderidæ) uniquement composées d'ouvrières, nous avons observé l'existence, entre les divers membres de la société, d'échanges trophallactiques, stomodéaux et proctodéaux.

Dans les conditions de l'expérimentation (gradient de température étagé entre 10 et 50°, laissant aux ouvrières le choix de la température optimum de développement) les ouvrières pondent à 25-26° des œufs qui donnent naissance à des males.

Le développement post-embryonnaire s'effectue en quatre stades larvaires (larves du 1er stade = 0,7 mm de longueur environ; larves du 2e stade = 1,28 mm larves; du 3e stade = 1,70 mm de longueur environ; larves du 4e stade = 2,68 mm) un stade prénymphal et un stade nymphal. Le couvain est groupé dans le nid à des températures comprises entre 26 et 29°. Les larves reposent sur le substratum, par leur face tergale. Elles sont quelquefois collées aux parois du nid par les parties latérales de leur corps. La bouche, située en position ventrale chez les larves hypocéphales de *Dolichoderus quadripunctatus*, est donc toujours facilement accessible aux ouvrières sans déplacement de la larve.

La présence, dans un élevage, de larves du troisième stade déclenche chez les ouvrières le comportement suivant : une ouvrière, au hasard de ses déplacements dans le nid, rencontrant une larve du troisième stade, la caresse avec ses antennes, parcourant son corps d'une extrémité à l'autre, en insistant spécialement sur la région buccale. Cette opération n'excède pas 10 s. Ensuite, l'ouvrière recourbe son abdomen et en ramène l'extrémité vers sa bouche. On la voit alors émettre par l'anus, une gouttelette, d'une substance hyaline, de diamètre compris entre 0,27 et 0,48 mm (cette substance semble être, en général, d'une consistance assez visqueuse). La durée totale de l'opération : recourbement de l'abdomen et émission de la gouttelette n'excède pas généralement 2 ou 3 s. Presque toujours une seule tentative est suffisante. Cependant, lorsque les larves moyennes sont densément réparties dans le nid et que l'ouvrière a été fréquemment mise à contribution, l'émission de la gouttelette est précédée d'un certain

nombre de tentatives vaines : jusqu'à 7 ou 8. Ensuite, l'ouvrière rapproche sa tête de l'extrémité de son abdomen et saisit la gouttelette entre ses mandibules. Puis elle redresse la tête et l'abdomen reprend sa position primitive. Tenant alors la gouttelette entre ses mandibules, l'ouvrière agite doucement ses antennes et dépose enfin la gouttelette d'origine proctodéale sur la région buccale de la larve, qui l'absorbe complètement en 12-20 s environ.

L'émission de l'aliment proctodéal commencée avec les larves du 3ᵉ stade s'étend ensuite aux larves des 4ᵉ et 2ᵉ stades. Nous n'avons jamais observé la distribution de cet aliment aux larves du 1ᵉʳ stade. Les larves du 2ᵉ stade n'en bénéficient que lorsqu'il existe des larves du 3ᵉ stade.

Il arrive assez souvent dans la colonie qu'une ouvrière « errante » rencontre une ouvrière « donneuse », au moment où, redressant son abdomen, la gouttelette entre ses mandibules, elle se dispose à la déposer sur la région buccale de la larve. Cette rencontre est manifestement due au hasard. L' « errante » agite vivement ses antennes; les croise et les recroise avec celles de la « donneuse » pendant 1 à 3 s. Aussitôt après l' « errante » applique sa bouche contre celle de la « donneuse », et l'on assiste alors à un échange trophallactique, *l'aliment échangé n'étant pas d'origine stomodéale mais proctodéale.* Pendant toute la durée de l'échange de nourriture, les mandibules de la « donneuse » sont largement écartées. Les antennes des deux ouvrières dirigées vers l'avant sont agitées de mouvements lents, ainsi que leurs palpes maxillaires. Cet échange de nourriture est complètement achevé en 5 ou 10 s environ. L'ouvrière « quémandeuse » rompant alors le contact antennal avec l'ouvrière « donneuse », se recule rapidement et reprend ses déplacements dans le nid. La « donneuse » reste quelques secondes encore les mandibules écartées, agitant doucement ses antennes, puis refermant ses mandibules, se déplace lentement dans le nid.

L'ouvrière « errante » est, en fait, une voleuse qui prive la larve d'un aliment proctodéal qui lui était primitivement destiné.

La « donneuse » n'oppose aucune résistance à ce détournement de nourriture, et elle oublie totalement la larve qui sera nourrie plus tard, lorsqu'une nouvelle ouvrière la rencontrera.

Ce schéma type présente un certain *nombre de « variantes »* :

Une ouvrière « errante » peut rencontrer une larve en train de consommer sa gouttelette. Elle applique alors, avec une grande hâte, sa bouche contre celle de la larve, participant ainsi à son repas. La larve peut être assaillie de la sorte, par une, deux ou trois ouvrières. La durée de l'absorption se trouve alors ramenée de 12-20 s à 4 ou 5 s environ.

Plus rarement enfin, ces mêmes ouvrières peuvent appliquer directement leur bouche contre l'anus de la donneuse avant que celle-ci n'ait amorcé son mouvement de redressement.

Les phénomènes décrits précédemment sont des échanges proctodéaux réalisés en présence d'une larve. Mais ces mêmes échanges proctodéaux peuvent se réaliser *directement entre deux ouvrières*, lorsque deux « errantes » par exemple se rencontrent. Elles se caressent avec leurs antennes pendant un temps variable (de 5 à 50 s environ). Au cours de cette manœuvre, l'une d'elles peut émettre spontanément, au seul profit de l'autre, une gouttelette d'aliment proctodéal.

Ces échanges proctodéaux, peuvent enfin se réaliser dans le sens ouvrière-mâle. Dans ce cas les mêmes manœuvres se répètent suivies des mêmes résultats : après avoir été soumise, par le mâle, à un palpage d'antennes intense, une ouvrière émet une gouttelette d'aliment proctodéal.

Notons que dans ces deux derniers cas, les sollicitations du mâle ou de l'ouvrière ne sont pas obligatoirement suivies d'effet.

Enfin, quand il n'y a plus, dans la colonie, de larves du troisième stade, cet échange proctodéal cesse en quelques jours.

(*Laboratoire d'Entomologie. Faculté des Sciences de Toulouse.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Sphégides* (*Hyménoptères*). *La paralysie des proies par* Liris nigra *V. d. L.* (= Notogonia pompiliformis *Pz.*). Note (*) de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

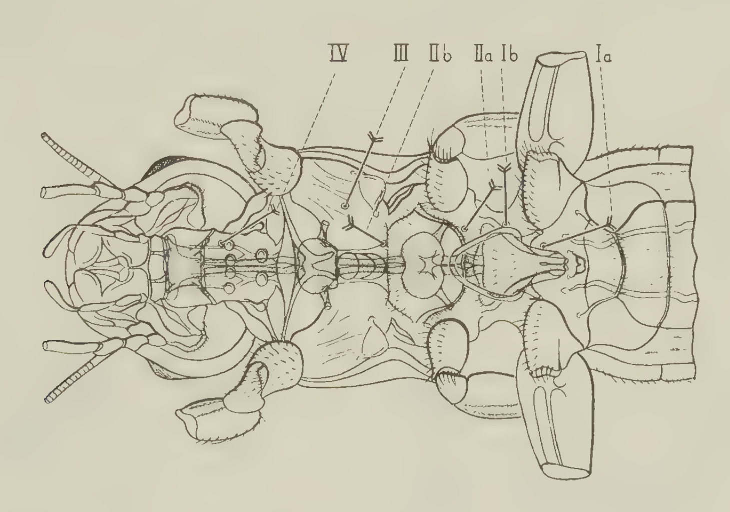
Nous avons indiqué, dans une Note précédente ([1]), la façon dont *Liris nigra* paralyse ses proies (Gryllides variés). Voici, très résumées, quelques données nouvellement acquises.

Les points atteints par les diverses piqûres du Sphégide sont les trois ganglions thoraciques et le ganglion sous-œsophagien de la chaîne nerveuse ventrale de la proie, comme nous l'a montré, pour des centaines de piqûres, l'étude simultanée de la *trace* superficielle laissée sur la proie par chaque piqûre et de l'*angle* approximatif sous lequel a été introduit le dard à partir de cette trace, ainsi que l'effet de chaque piqûre sur la proie.

Le nombre et la succession des piqûres au cours d'une seule opération de la proie varient peu (quatre piqûres, une par ganglion cité, dans un ordre assez bien défini) si aucun facteur, interne ou externe, n'agit sur les conditions moyennes « normales » de l'opération. Reprenons chacun de ces aspects :

Les traces de l'aiguillon sur la proie, qui apparaissent quelques heures après l'administration des piqûres, se localisent nettement sur *six aires* admettant chacune un « point moyen » de fréquence (I *a*, I *b*, II *a*, II *b*, III, IV, sur la figure). Nous avons constaté, d'autre part, que *l'aiguillon pénètre dans la proie suivant une direction relativement constante pour*

chacune de ces aires, en dépit des positions très diverses que peut prendre le Sphégide (*cf.* flèches aboutissant aux « points moyens » sur la figure). *On peut constater que toutes ces flèches sont dirigées sensiblement vers les ganglions nerveux déjà cités*, représentés en grisé, par transparence sur la figure. Les aires de piqûres représentent donc des zones d'accès (parfois doubles, telles I *a* et I *b*, II *a* et II *b*) de l'aiguillon aux ganglions nerveux;



ceci est confirmé par l'étude de l'effet immédiat de chaque piqûre sur la proie. *Seuls les appendices dépendant du ganglion venant d'être touché*, à travers l'aire ou une des aires correspondant à ce ganglion, *s'immobilisent instantanément.*

Examinons maintenant *le nombre et la succession des piqûres au cours d'une même opération pour paralyser la proie.* Dans les conditions de stimulation externe ou interne apparemment optimales, *chacun des quatre ganglions reçoit le plus souvent une piqûre*, généralement selon une succession représentée par la *formule complète* suivante : I *a* (plus rarement I *b*) + III + II *b* + IV [2]. *Les variations du cas moyen* (se traduisant par des formules *incomplètes*) sont rarement fortuites, mais liées à des modifications des facteurs externes et internes habituels, entraînant apparemment une *excitation moindre* et insuffisante du Sphégide, par rapport au cas normal. Souvent, par exemple, les Grillons piqués, *tout au début de la « phase de chasse »* du cycle nidificateur moyen (début de la « quête ») ne reçoivent pas la ou les *dernières piqûres* de la formule complète; la proie est alors très fréquemment abandonnée. Il s'agirait d'une réaction *inachevée s'arrêtant à son début* (stimulation *interne* insuffisante ?), à rapprocher l'inachèvement des terriers au début de la phase de creusement, par exemple. *L'absence de réactions vigoureuses* (surtout *fuite* et *saut*) de la proie à l'attaque du Sphégide (Grillons à

réactions amoindries par une anesthésie partielle ou par des piqûres subies antérieurement) se traduit souvent par l'*élimination de la première piqûre I* (formule III + II *b* + IV) et moins souvent, de la *piqûre IV aussi* (formule III + II *b*) (stimulation *externe* insuffisante ?). L'opération suivant cette dernière formule [de même que celles suivant les formules III ou II *b*, dernières piqûres à disparaître ([3])] est presque de règle lorsqu'un Grillon reçoit des piqûres *après* la phase de chasse proprement dite, pendant le transport, avant la ponte, etc. (stimulations *interne* et *externe* insuffisantes ?). Ces divers facteurs peuvent agir simultanément.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2105.

([2]) Dans une Note antérieure ([1]), l'administration de *trois* piqûres seulement avait été signalée, la piqûre II *b* ayant longtemps échappé à l'observation.

([3]) Nous avons pu constater souvent qne *Liris nigra* en train de se livrer à une activité donnée, se montrait, sensibilisé ou réactif à un ou plusieurs stimulus externes déterminant des activités se plaçant, dans le cycle nidificateur moyen, *après* ou *avant* l'activité en cours de réalisation. On peut alors observer des « activités intermédiaires » (par exemple une activité de type *a*, utilisant des stimuti externes de l'activité suivante *b*). Nous pensons qu'une « opération » selon les formules III ou II *b* pourrait représenter une telle activité intermédiaire. En effet, les aires de piqûres III et II *b* correspondent sensiblement aux aires de malaxage (pour la première) et de ponte (pour la seconde), ce qui pourrait « faciliter » l'évocation de ces deux piqûres par rapport aux autres piqûres de la formule complète. Du reste, des intermédiaires entre piqûre II *b* et palpations de l'aire de ponte (préliminaires de ponte) peuvent être observés.

GÉNÉTIQUE. — *Polymorphisme chromosomique dans une population de* Nemobius sylvestris (*Bosc*) (*Grylloidea*). Note (*) de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La population étudiée présente entre les différents individus une variation de la garniture chromosomique portant, d'une part sur des petits chromosomes punctiformes dont le nombre à l'état $2n$ peut varier de 0 à 4 et, d'autre part, sur une paire de chromosomes en V qui peuvent être remplacés par des chromosomes plus courts en bâtonnets.

On sait que la garniture chromosomique peut présenter entre différents individus d'une même espèce des variations importantes. Parfois il s'agit de véritables races géographiques et chacune des populations locales présente alors une constitution homogène. Mais on connaît aussi des cas où la plupart des populations sont polymorphes; ainsi en est-il dans de nombreuses espèces d'Acridiens d'Amérique du Nord appartenant aux genres *Trimerotropis* et *Circotettix* étudiées par différents auteurs [White ([1])] et chez l'Acridien Australien, *Moraba scurra*, étudié par White ([2]). Chez

les Grillons, on connaît également les cas de différentes espèces du genre *Gryllotalpa* [White ([1])] et des deux espèces, *Scapsipedus aspersus* et *Euscirtus hemelytrus* étudiées par Ohmachi et Ueshima ([3]), ([4]).

Notre connaissance de la garniture chromosomique de *Nemobius sylvestris*, espèce très commune dans les bois en France, et principalement dans le Bassin Parisien, est fondée sur le travail de Favrelle ([5]). Sur des individus prélevés aux environs de Vittel (Vosges), cet auteur a trouvé pour le mâle un nombre diploïde de 17, avec une détermination du sexe de type XO. Les huit paires d'autosomes se répartissent comme suit : quatre paires de métacentriques (V), trois paires d'acrocentriques en bâtonnets (I) et une paire de petits acrocentriques punctiformes (i). La figure 1 représente une métaphase spermatogoniale qui montre cette constitution.

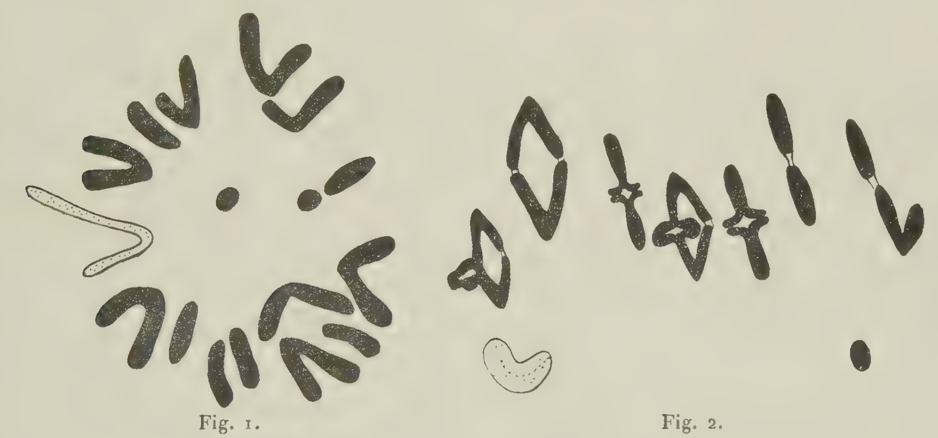


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Métaphase spermatogoniale de la larve 3, montrant la garniture classique de l'espèce (8 V + 6 I + 2 i + X). Le chromosome X est figuré en pointillé.

Fig. 2. — Métaphase de première division méiotique; vue de profil, de la larve 8. Remarquer à gauche le bivalent dissymétrique (1 V, 1 I) et vers le bas à gauche un univalent qui correspond à l'unique chromosome punctiforme. Le chromosome X est figuré en pointillé.

L'examen d'écrasements après traitement au carmin acétique des testicules de dix larves récoltées sur quelques mètres carrés dans le parc des Laboratoires du C. N. R. S. de Gif-sur-Yvette m'a permis de mettre en évidence une forte fluctuation autour de ce type (*voir* tableau).

Cette variabilité porte, d'une part sur les petits acrocentriques punctiformes (i) et, d'autre part, sur le nombre de chromosomes en V ou en bâtonnets, le total de ces deux catégories étant toujours égal à 14.

Cinq des individus analysés ne possédaient pas de chromosomes punctiformes, deux en avaient une paire, deux autres deux paires et enfin un dernier animal n'en présentait qu'un. Il semble donc naturel de considérer qu'il puisse s'agir de chromosomes surnuméraires ne faisant pas partie de la garniture normale de l'espèce, mais pouvant s'être fixés dans certaines

populations, comme celle à laquelle appartenaient les individus étudiés par Favrelle. La répartition de ces chromosomes punctiformes, à la mitose comme à la méiose, confirme cette façon de voir. En effet, j'ai trouvé dans les larves 4 et 9 dont la majorité des spermatogonies comporte 4 i, des mitoses spermatogoniales à 3 i ou 5 i. De même, l'individu 8 qui ne possède qu'un punctiforme présente quelques cellules à 2 i et d'autres qui en sont totalement dépourvues. Ces faits ne peuvent évidemment résulter que d'une répartition défectueuse au cours des mitoses, fréquente pour les chromosomes surnuméraires. Au cours de la méiose on constate aussi des anomalies de comportement des chromosomes i. La plupart des cellules à 2 i ou 4 i donnent respectivement un ou deux bivalents, mais on trouve dans certaines des trivalents ou des univalents qui deviennent de règle dans le cas des cellules à 1, 3 ou 5 i. Il faut d'ailleurs remarquer que ces chromosomes punctiformes ont tendance à se séparer plus tôt que les autres autosomes dans les métaphases de première division méiotique et qu'on les y rencontre souvent en ascension vers les pôles, même dans le cas où ils étaient régulièrement appariés.

N° des larves	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Nombre de chromosomes en V	7	6	8	8	8	7	6	7	8	7
Nombre de chromosomes (I)	7	8	6	6	6	7	8	7	6	7
Nombre de chromosomes (i)	0	2	2	4	0	0	0	1	4	0
Nombre total d'autosomes	14	16	16	18	14	14	14	15	18	14

Le tableau ci-dessus montre d'autre part que certains individus ont 8 V, d'autres 7 et d'autres 6, le nombre de I présentant les variations complémentaires. On peut donc admettre qu'une des paires de métacentriques décrites par Favrelle, peut dans cette population être remplacée par une paire de chromosomes en bâtonnets. Ce fait est bien mis en évidence par l'examen des métaphases de première division méiotique des individus présentant 7 V et 7 I (*fig.* 2). On observe alors un divalent dissymétrique qui associe un V et un I. Il faut d'ailleurs remarquer que, vu la longueur de ces deux chromosomes, la transformation du V en I semble se faire par perte d'un des bras du V.

Le petit nombre d'individus étudiés jusqu'ici ne permet pas d'affirmer qu'il s'agisse là, de la totalité du polymorphisme chromosomique de cette population, ni *a fortiori* de l'espèce. Mais l'amplitude de la variation mise en évidence permet d'envisager l'intérêt d'une étude plus approfondie visant à dégager une relation possible avec des facteurs géographiques ou écologiques, comme a pu le faire Staiger ([6]) chez le Mollusque Prosobranche *Purpura lapillus* qui présente un polymorphisme chromosomique d'un type tout à fait différent.

(*) Séance du 16 juin 1958.

[1] M. J. D. WHITE, *Animal cytology and evolution*, 2e éd., Cambridge University Press, 1954.

[2] M. J. D. WHITE, *Austr. J. Zool.*, 5, 1957, p. 285-354.

[3] F. OHMACHI et N. UESHIMA, *Bull. Fac. Agr. Mie Univ.*, 14, 1957, p. 43-49.

[4] F. OHMACHI et N. UESHIMA, *Bull. Fac. Agr. Mie Univ.*, 15, 1957, p. 1-13.

[5] M. FAVRELLE, *Mém. Mus. Roy. Hist. Nat. Belg.*, 2e série, 3, 1936, p. 53-60.

[6] H. STAIGER, *Chromosoma*, 6, 1954, p. 419-478.

(*Laboratoire de Génétique évolutive de Gif-sur-Yvette, C. N. R. S. Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique de la colicinogénie.* Note de MM. **LAJOS ALFOLDI, FRANÇOIS JACOB, ELIE L. WOLLMAN** et **RENÉ MAZE**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

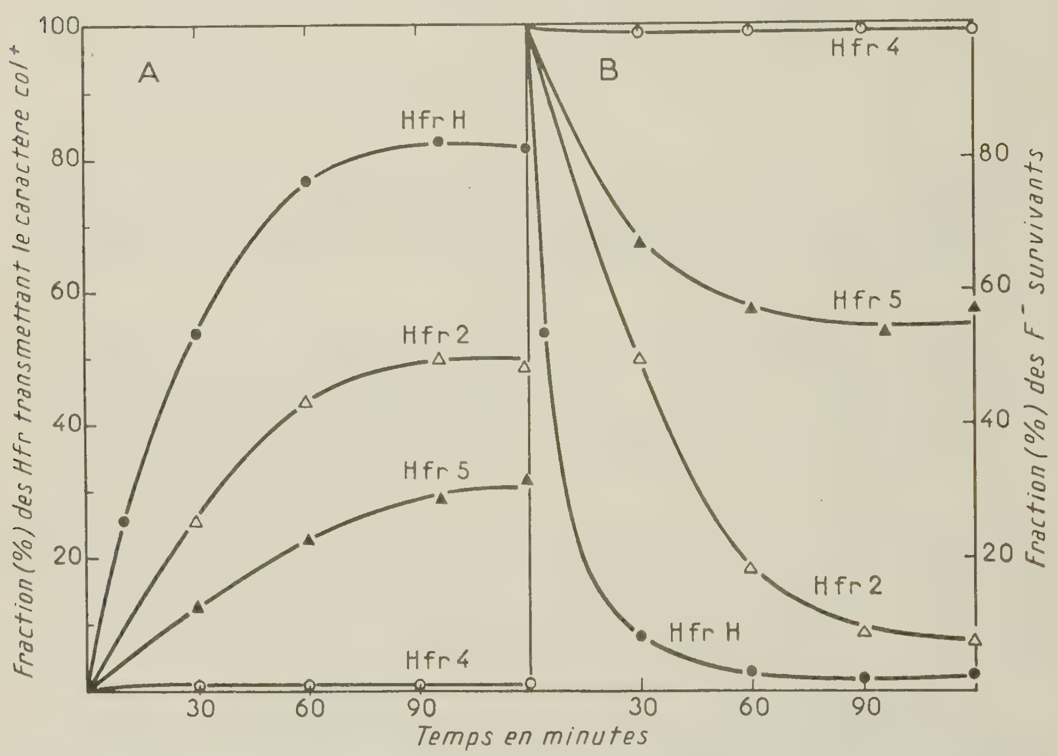
Dans les croisements entre bactéries colicinogènes et bactéries non colicinogènes, seules les méthodes propres à la génétique bactérienne permettent de localiser le déterminant de la colicinogénie sur le chromosome bactérien. Pour interpréter l'absence de ségrégation de ce déterminant, on fait l'hypothèse qu'il peut, soit être fixé sur le chromosome bactérien, soit se répliquer de manière autonome.

Dans les croisements entre bactéries donatrices (F^+ ou Hfr) colicinogènes (col^+) et bactéries réceptrices (F^-) non colicinogènes (col^-), le caractère col^+ est transmis aux recombinants sans liaison génétique avec les autres caractères bactériens [1], [2]. Dans les croisements réciproques entre bactéries donatrices col^- et bactéries réceptrices col^+, le caractère col^- n'est pas transmis aux recombinants génétiques formés [1] et dans les croisements Hfr H $col^- \times F^- col^+$, le transfert du déterminant col^- aboutit à la mort des bactéries réceptrices (zygose létale) [2]. Ces résultats ne permettent pas de décider de la nature cytoplasmique ou nucléaire des déterminants colicinogènes.

De par le mécanisme de la conjugaison bactérienne, on peut localiser un déterminant chromosomique par plusieurs moyens indépendants : un même déterminant génétique peut être transféré avec des *fréquences* différentes et à des *temps* différents par divers types de bactéries Hfr donatrices [3]. On peut donc rechercher si un déterminant génétique particulier — tel que celui de la propriété colicinogène originellement portée par *E. coli* K30 [4] — est ou non transmis avec la même fréquence et au même temps par différents types de bactéries Hfr. Dans ce but, nous avons utilisé quatre souches Hfr [3] dont les caractères génétiques sont transférés dans l'ordre suivant [4] :

Type Hfr H : O T L Az T1 Lac T6 Gal λ Sm Mal Xyl Mtl M B_1 ;
» 2 : O T1 Az L T B_1 M Mtl Xyl Mal Sm λ Gal T6 Lac ;
» 4 : O B_1 M Mtl Xyl Mal Sm λ Gal T6 Lac T1 Az L T ;
» 5 : O M B_1 T L Az T1 Lac T6 Gal λ Sm Mal Xyl Mtl.

Pour chaque type de Hfr on peut réaliser les deux croisements réciproques Hfr col⁺ × F⁻ col⁻, où l'on mesure la fraction du nombre de bactéries Hfr qui ont transmis le caractère col⁺ (*fig.* A), et Hfr col⁻ × F⁻ col⁺, où l'on mesure la fraction du nombre de bactéries F⁻ survivantes (*fig.* B). Les souches Hfr et F⁻ ont été rendues préalablement résistantes à la colicine.



A. Des bactéries Hfr col⁺ S^s de type H, 2, 4 ou 5 sont mélangées à temps 0 avec un excès de bactéries F⁻ col⁻ S^r (10^7 Hfr pour 2.10^8 F⁻) et le mélange est agité à 37°. A des temps variables, des échantillons sont dilués, puis étalés sur gélose nutritive à la streptomycine, où seuls les F⁻ forment des colonies, et le caractère col⁺ ou col⁻ de ces colonies est déterminé. En fonction du temps de prélèvement, sont portées les fractions des Hfr initiaux ayant transmis le caractère col⁺.

B. Des bactéries F⁻ col⁺ S^r sont mélangées à temps 0 avec un excès de Hfr col⁻ S^s de type H, 2, 4 ou 5 (10^7 F⁻ pour 2.10^8 Hfr) et ce mélange est agité à 37°. A des temps variables, des échantillons sont dilués et étalés sur gélose nutritive à la streptomycine. En fonction du temps de prélèvement, sont portées les fractions des bactéries F⁻ initiales capables de former une colonie.

On voit sur la figure A que les 4 Hfr utilisés transmettent le caractère col⁺ avec des fréquences différentes puisqu'elles s'échelonnent de 1 % à 80 %. Dans les croisements réciproques (*fig.* B), l'efficacité de la zygose létale varie de 90 % à moins de 10 % suivant le Hfr utilisé. On peut donc classer ces quatre types de Hfr de la même manière, qu'on considère la fréquence de transmission du caractère col⁺ dans un croisement Hfr col⁺ × F col⁻ ou la fréquence de la zygose létale dans un croisement Hfr col⁻ × Hfr col⁺. En outre, les expériences d'interruption de la conjugaison montrent que le transfert du déter-

minant col+ est d'autant plus précoce que la fréquence de transmission de ce caractère est plus élevée.

Ces expériences indiquent que la transmission des déterminants col+ ou col− dépend de l'organisation chromosomique des bactéries donatrices. Ces déterminants sont, par conséquent, localisables sur le chromosome bactérien. Dans le cas étudié, le déterminant colicinogène semble être situé près de TL, entre TL d'une part et MB_1 de l'autre.

Il reste à expliquer pourquoi la localisation de ce facteur ne peut être déterminée par l'analyse génétique de recombinants. L'examen de la descendance de zygotes individuels isolés au micromanipulateur montre que dans un croisement Hfr col+ × F− col−, tous les produits d'un zygote ayant reçu le facteur col+ sont colicinogènes. Inversement, dans un croisement Hfr col− × F− col+, la quasi-totalité des produits d'un zygote ayant reçu le facteur col− meurent après deux à trois divisions.

La colicinogénie offre donc l'exemple d'un déterminant héréditaire non localisable par les méthodes usuelles de la génétique, mais que les particularités du processus de la conjugaison bactérienne permettent de localiser sur le chromosome bactérien. La ségrégation du caractère col+ ne s'observant pas dans un croisement Hfr col+ × F− col−, on peut faire l'hypothèse que le transfert du déterminant col+ aux bactéries col− a pour conséquence sa libération du chromosome, phénomène comparable à l'induction zygotique d'un prophage [5]. Le facteur col+ pourrait ensuite se multiplier de façon autonome et à un rythme plus rapide que le chromosome bactérien, jusqu'à ce qu'il se fixe sur celui-ci et soit dès lors répliqué avec lui. Ainsi est-on conduit à se représenter le déterminant colicinogène comme un élément génétique qui peut, soit être situé sur le chromosome bactérien et se repliquer avec lui, soit se multiplier de façon autonome.

(1) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 399.
(2) L. Alfoldi, F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2974.
(3) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1840.
(4) Synthèse de la thréonine (T), leucine (L), méthionine (M), vitamine B_1, fermentation du lactose (Lac), galactose (Gal), xylose (Xyl), maltose (Mal), mannitol (Mtl), résistance à la streptomycine (Sm), au phage T1, à l'azoture de sodium (Az), prophage λ.
(5) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 317.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le transfert d'énergie chimique dans les molécules protéiques.* Note de M. **René Wurmser**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Beaucoup de substances, quand elles s'associent à une protéine par des forces de nature quelconque y déclenchent des modifications de structure réversibles. Ces modifications peuvent servir à un transfert d'énergie chimique entre des réactions quelconques à travers une ou plusieurs molécules protéiques.

Szent-Györgyi [1] a attiré l'attention sur un certain nombre de faits qui conduisent à l'idée d'une transmission d'énergie à travers les protéines grâce à une conductibilité électrique ou, plutôt, à un transfert par résonance.

Quand on ne cherche pas à rendre compte d'un transfert de charge intramoléculaire, un autre type de mécanisme est susceptible d'expliquer comment la diminution d'énergie libre correspondant à une réaction (exergonique) qui s'effectue en une région donnée d'une molécule protéique peut compenser l'accroissement d'énergie libre d'une réaction (endergonique) qui s'effectue en une autre région de la molécule. Pour fixer les idées, le mécanisme proposé s'applique aux phosphorylations oxydatives lorsque le mode de couplage entre une perte d'électron par une substance et l'estérification d'une autre est difficile à imaginer sur la base d'un échange matériel direct. Disons tout de suite cependant que bien d'autres couplages énergétiques peuvent être compris de la même manière.

Le fait fondamental est que de nombreuses réactions d'association avec les protéines [2] correspondent à des accroissements d'entropie. De tels accroissements peuvent résulter, soit de désorientations et de déroulements des chaînes polypeptidiques, soit de libérations de solvant. Mais pour certaines combinaisons du type des complexes antigène-anticorps, on a mis en évidence que les accroissements d'entropie sont bien dus à une dénaturation réversible et non à une simple libération de molécules d'eau par séparation de charge ou diminution de surface. Il a été en effet trouvé [3] que la combinaison de l'agglutinine humaine β d'un sérum avec le groupe agglutinogène B est caractérisée par des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS qui diffèrent selon que l'individu dont provient le sérum a un génotype A_1A_1, OO ou A_1O. Ces agglutinines ont d'ailleurs des dimensions moléculaires très différentes; un poids moléculaire approché M a pu être déduit de mesures de constantes de sédimentation. Le tableau I résume ces données.

Tableau I.

	β(OO).	β(A_1A_1).	β(A_1O).
$-\Delta H$ (kcal/mole)	1,7	6,5	16
$\Delta S_{37°}$ (kcal/mole)	+ 24	+ 9,7	− 20
M	125 000	200 000	500 000

Or, le groupe spécifique anti-B étant le même pour toutes ces agglutinines puisque sa structure doit être complémentaire de celle de B, il ne doit pas y avoir de différence importante dans le nombre des molécules d'eau libérées lors de l'accolement de l'agglutinine à l'agglutinogène. C'est donc hors de la portion de surface reproduisant en creux dans l'agglutinine la surface de B qu'il faut chercher l'origine des différences observées.

A priori on aurait pu les attribuer aux inégalités de dimensions moléculaires. Mais lorsqu'on calcule l'effet résultant de ces inégalités sur les fonctions de partition translationnelles on trouve [4] qu'il ne rend compte que de 25 % de la différence mesurée entre les entropies correspondant à β (OO) et β (A_1O).

Il faut conclure que les interactions unissant B au groupe anti-B, et qui sont dues à des forces de dispersion et des liaisons hydrogène, déclenchent de profondes perturbations dans l'ensemble de la molécule d'agglutinine. Il se forme une molécule moins ordonnée ou plus ordonnée que la molécule primitive suivant la nature des remaniements consécutifs à la perturbation.

Ce qui nous intéresse ici est que ces remaniements sont réversibles. Il y a toutes raisons de croire que pour d'autres associations que celles des agglutinines les accroissements d'entropie observés sont aussi la conséquence d'une sorte de dénaturation et pas seulement d'une libération de solvant. On peut alors concevoir, comme cela l'a déjà été suggéré [5] à propos de l'activation enzymatique, que la protéine en se déformant exerce des tensions sur un substrat fixé à sa surface.

Un substrat X s'associe avec la protéine dans une région P_1. Il en résulte une perturbation dans une autre région P_2 éloignée de la première. Si X se dissocie de P_1, la protéine reprend son état initial. Mais si la perturbation produite a permis à la région P_2 de la protéine de s'associer avec un substrat Y, le retour à l'état initial correspond à un accroissement d'énergie libre. Il faut, en effet, que Y se détache de la protéine, ou qu'il se produise dans Y une rupture, tout au moins un relâchement de liaisons internes. Le retour à l'état initial est toutefois possible quand une réaction exergonique portant sur X libère la région P_2.

Dans le cas d'une phosphorylation oxydative, X est une substance oxydable dont l'affinité pour la protéine est moindre à l'état oxydé qu'à l'état réduit et Y la substance qui subit la phosphorylation endergonique.

Le mécanisme proposé a l'avantage de ne pas invoquer une série d'intermédiaires chimiques hypothétiques comme on a dû le faire pour expliquer certains couplages où interviennent les cytochromes. L'association de plusieurs substances avec une même protéine grâce aux complémentarités locales de charge ou de forme est en effet sans relation avec les possibilités de réaction directe entre ces substances. Enfin la transmission d'énergie chimique n'est pas nécessairement limitée à la traversée d'une seule molécule protéique : elle peut se produire dans une chaîne de molécules protéiques unies entre elles par des forces de dispersion ou des liaisons hydrogène.

(1) A. Szent-Györgyi, *Science*, 93, 1941, p. 118; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([2]) I. M. Klotz et J. M. Urquhart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 847; F. Karush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2705; F. Haurowitz, C. F. Crampton et R. Sowinski, *Feder. Proc.*, 10, 1951, p. 560; R. F. Steiner et C. Kitzinger, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 271; P. Doty et S. I. Epstein, *Nature*, 174, 1954, p. 89.
([3]) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand, G. Aubel et R. Wurmser, *Ann. of Eugenics*, 18, 1954, p. 183.
([4]) R. Wurmser et S. Filitti-Wurmser, *Progress in Biophysics*, 7, 1957, p. 87.
([5]) M. London, R. Mc Hugh et P. B. Hudson, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1958, p. 72.

BIOCHIMIE. — *Application d'une méthode d'isolement des virus à l'extraction de la ribonucléoprotéine des microsomes de foie de rat.* Note (*) de M. **Mario Luzzati**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Par homogénéisation d'une suspension aqueuse de microsomes avec un mélange fréon 113-heptane (*d* : 1,33 g/cm^3) on obtient la ribonucléoprotéine (*d* : 1,5 g/cm^3) dans la phase aqueuse.

Les expériences d'incorporation d'acides aminés marqués dans la ribonucléoprotéine des microsomes, au moyen de systèmes *in vitro* comportant des préparations de ribonucléoprotéines isolées, n'ont donné, jusqu'ici, des résultats positifs que dans un nombre de cas très limité : germes de pois ([1]), levure ([1]), cellules de tumeur d'ascite d'Ehrlich ([2]). Or les préparations utilisées ont été obtenues sans avoir recours au désoxycholate, réactif couramment employé ([3]), ([4]) pour lyser les microsomes de foie de rat. Ce réactif a permis d'obtenir des préparations de ribonucléoprotéine ([5]) favorables aux études physico-chimiques, mais qui n'étaient plus douées d'activité biologique ([2]).

Il serait donc souhaitable, pour poursuivre des études d'incorporation d'acides aminés ([6]), ([7]), de posséder de nouvelles méthodes; c'est pour cette raison que nous avons cru utile d'essayer les techniques applicables aux virus. Parmi les méthodes proposées nous en avons choisi une ([8]) qui nous a paru particulièrement adaptée à notre problème.

Principe de la méthode. — Si l'on homogénéise une suspension aqueuse d'un tissu ou d'une fraction cellulaire avec un solvant organique d'une densité égale à celle des protéines (1,33 g/ml), la ribonucléoprotéine, de densité 1,5 g/ml, se trouvera dans la phase aqueuse et les protéines étrangères se trouveront dans la phase non aqueuse. Si le solvant est, en plus, un bon solvant des lipides, on devrait pouvoir lyser les microsomes.

Méthode. — Nous avons travaillé sur les microsomes du foie de rat, préparés selon la technique de Palade et Siekevitz ([4]).

Six rats adultes, tenus à jeun pendant 16 h, sont saignés à blanc. Le foie est immédiatement prélevé et refroidi sur de la glace. On broye l'organe

par passage à travers une presse pour tissus ([9]), et l'on homogénéise dans une solution de saccharose à 50 % (1 ml par gramme de pulpe de foie) avec un appareil du type Potter-Elvehjem, avec piston en téflon et cylindre en acier inoxydable, actionné par moteur électrique (3 500 t/mn), en faisant faire trois aller et retour. L'homogénéisat est dilué avec une solution de saccharose à 30 % (0,88 M) en ramenant à un volume égal à dix fois le poids de pulpe d'organe. Toutes les opérations sont faites à + 2° C.

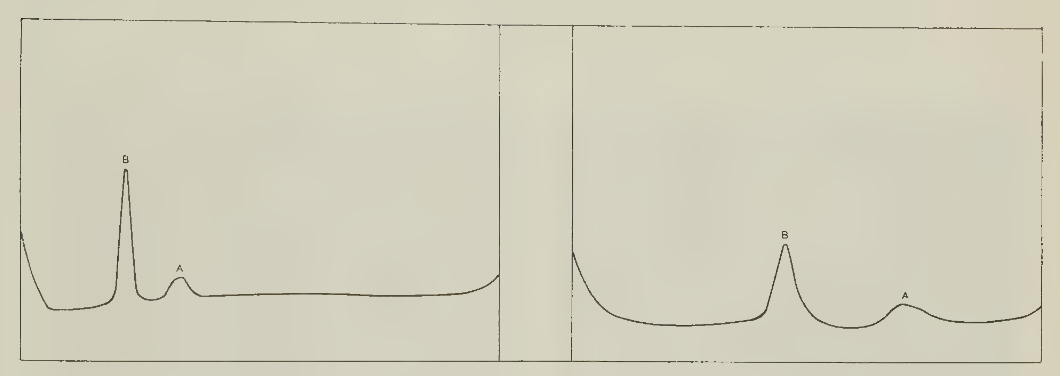


Fig. 1. — Sédimentation de la ribonucléoprotéine. Vitesse : 37 020 t/mn. Photos prises à 9 et 15 mn.

La suspension est centrifugée 30 mn à 20 000 g pour éliminer les noyaux et mitochondries et les microsomes sont séparés par centrifugation dans un volume (V) de tampon P ([10]) (HPO_4K_2, PO_4KH_2, Cl_2Mg, 5.10^{-4} M) (5 ml par gramme de microsomes humides). On ajoute un volume de mélange Fréon 113-Heptane ($d = 1{,}33$ g/cm^3) égal à la moitié du précédent (V/2) et l'on agite 10 mn dans un homogénéiseur à grande vitesse, réfrigéré. On centrifuge 20 mn à 4 000 t/mn, pour séparer la couche organique de la couche aqueuse. On pipette cette dernière, qu'on garde à la chambre froide (fraction A).

On récupère encore de la ribonucléoprotéine de la couche organique par un traitement analogue (homogénéisation et centrifugation), avec le même volume (V) de tampon P, on pipette la phase aqueuse (fraction B), qu'on ajoute à la fraction A. On fait une dernière purification : on ajoute le volume initial (V/2) de mélange fréon-heptane aux deux fractions (A + B), on homogénéise et l'on centrifuge pour séparer la phase aqueuse contenant la ribonucléoprotéine. Cette dernière est centrifugée 170 mn à 105 000 g et le culot final est remis en solution dans le même tampon P (1 ml par 10 g de pulpe de foie).

Résultats. — *Ultracentrifugation.* — Les diagrammes d'ultracentrifugation (*fig.* 1), indiquent l'existence de deux composants, un principal (pic B) de constante de sédimentation S^0 eau 20° = 86 et l'autre (pic A)

de constante de sédimentation S° eau $20^{\circ} = 131$. La constante de sédimentation varie très peu avec la concentration.

Par contre, en utilisant la méthode au désoxycholate nous avons obtenu une préparation de ribonucléoprotéine dont la constante de sédimentation variait beaucoup avec la concentration; sa valeur numérique, extrapolée à concentration nulle, était de 88 S, pour le composant B. Le désaccord entre ce dernier résultat et celui de Petermann et Hamilton ([5]) (pic B : 77 S) pourrait s'expliquer par le fait que nous avons travaillé sur des microsomes isolés, alors que ces auteurs opéraient sur le surnageant des mitochondries.

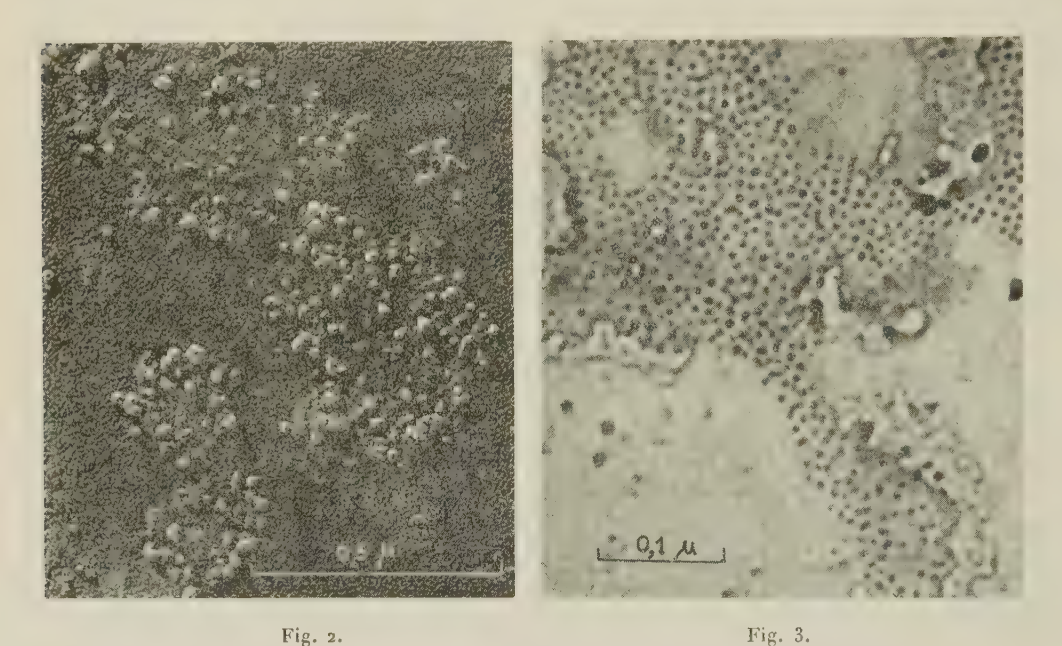


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Préparation ombrée de ribonucléoprotéine. Angle d'ombrage : 15°.
Fig. 3. — Ferritine : assemblage caractéristique de sphères de 55 Å de diamètre.

Microscopie électronique. — Examiné au microscope électronique, notre préparation a donné, après ombrage, l'image suivante (*fig.* 2). Il s'agit de particules plus ou moins sphériques, de taille assez variable (150 à 300 Å).

Dans certaines préparations, nous avons pu mettre en évidence l'existence de ferritine, soit par sa constante de sédimentation (65 S) ([11]), soit par microscopie électronique (*fig.* 3) ([12]). Cette protéine, riche en fer, de densité 1,8 g/cm³, ne peut pas être séparée de la ribonucléoprotéine par la méthode au fréon-heptane.

L'électrophorèse, déjà utilisée avec succès pour débarrasser de la ferritine les préparations au désoxycholate ([5]), pourrait, dans notre cas, donner également satisfaction.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) G. C. WEBSTER, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 13.
(2) J. W. LITTLEFIELD et E. B. KELLER, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 13.
(3) J. W. LITTLEFIELD, E. B. KELLER, J. GROSS et P. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 111.
(4) G. E. PALADE et P. SIEKEVITZ, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 171.
(5) M. L. PETERMANN et M. G. HAMILTON, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 725.
(6) M. B. HOAGLAND, P. C. ZAMECNIK et M. L. STEPHENSON, *Bioch. Bioph. Acta*, 24, 1957, p. 215.
(7) E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 45.
(8) A. E. GESSLER, C. E. BENDER et M. C. PARKINSON, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 18, 1956, p. 701.
(9) A. L. DOUNCE, dans E. CHARGAFF et J. N. DAVIDSON, *The Nucleic Acids*, New-York, 2, 1955, p. 93.
(10) M. L. PETERMANN, Communication personnelle.
(11) A. ROTHEN, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 679.
(12) J. L. FARRANT, *Bioch. Bioph. Acta*, 13, 1954, p. 569.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'isonicotylhydrazone de phospho-pyridoxal, rôle co-enzymatique.* Note (*) de M. **PIERRE GONNARD**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'isonicotylhydrazone de phosphopyridoxal a été préparée par action de l'isoniazide sur le phosphate de pyridoxal en milieu hydro-alcoolique. Ce composé se comporte comme co-enzyme de la dopadécarboxylase rénale, plus actif que le cofacteur naturel : le phosphate de pyridoxal.

L'hydrazide isonicotinique (isoniazide) est inhibiteur de réactions enzymatiques comportant le phosphate de pyridoxal comme co-facteur; ce fait a été généralement interprété comme étant dû au blocage de la co-enzyme par formation d'hydrazone.

Cependant, dans un précédent travail (1), nous avons été amené à considérer que l'hydrazone était activatrice de la dopadécarboxylase rénale. L'effet inhibiteur de l'isoniazide ne se manifeste que pour des doses élevées, soit par action sur l'apo-enzyme, soit par action sur le substrat ou un dérivé (dopaquinone).

Nous nous sommes proposé de préparer l'isonicotylhydrazone de phosphopyridoxal et de vérifier si elle était effectivement activatrice de la dopadécarboxylation.

La préparation a été calquée sur celle de l'hydrazone de pyridoxal (elle-même inhibitrice de réactions enzymatiques) (2).

Des quantités équimoléculaires de phosphate de pyridoxal et d'isoniazide sont dissoutes dans l'alcool à 50°. On mélange les solutions et

chauffe à reflux pendant 1 h. L'hydrazone formée est insoluble dans le milieu, on la recueille sur un filtre en verre fritté, on la lave avec de l'alcool à 90° et sèche au dessiccateur.

Le composé de couleur orangée répond à la formule :

$$C_{14}H_{15}O_6N_4P = 366,$$

dont la composition centésimale est la suivante :

	Calculé.	Trouvé.
C....................	45,9	45,76
H....................	4,1	4,5
N....................	15,3	15,05
P....................	8,46	8,48

La mesure de la décarboxylation s'effectue par la méthode manométrique de Warburg dans les conditions exposées précédemment ([3]), ([4]).

Chaque fiole de Warburg contient 1,5 ml d'extrait rénal au 1/20ᵉ ou au 1/30ᵉ tamponné à pH 7,4, 2 mg de L-dihydroxyphénylalanine et des quantités variables de phosphate de pyridoxal ou d'hydrazone.

Le défaut en co-enzyme des préparations enzymatiques est très variable puisque l'addition de phosphate de pyridoxal en large excès (300 à 1000 µg par flacon) entraîne une décarboxylation de 135 à 318 % par rapport au témoin. L'hydrazone dans tous les cas active davantage la décarboxylation que le pyridoxal, dans des proportions allant de 15 à 200 % par rapport au témoin. Les quantités utilisées ont été de 50 à 1080 µg par flacon et les activités comparables, avec un léger fléchissement pour les doses élevées (400 à 1000 µg). Les actions ne sont pas cumulatives, ce qui montre bien que l'hydrazone remplace réellement le phosphate de pyridoxal.

Ces résultats montrent la possibilité, en modifiant la structure du phosphate de pyridoxal, d'obtenir une co-enzyme synthétique nouvelle plus active que le facteur naturel.

On doit reconsidérer le mécanisme chimique d'intervention du phosphate de pyridoxal, au moins dans un type de réaction où il intervient comme co-facteur (il restera à étudier d'autres systèmes). Il ne peut, en effet, être question d'envisager une combinaison quelconque avec des ions métalliques ou avec le substrat, dans laquelle serait impliquée la fonction aldéhyde, puisque celle-ci n'existe plus.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) P. Gonnard et J. P. Nguyen Chi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **40**, 1958, p. 485.

([2]) P. P. T. Sah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 300.

([3]) P. Gonnard, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1948.

([4]) P. Gonnard et G. Glikman, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **37**, 1955, p. 501.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de* D-*glucofuranose dans le glucose « pur »*. Note de M. **Alexandre F. Damanski** et **Eugène A. Klein**, présentée par M. Marcel Delépine.

Certains échantillons de glucose pur, commercial, contiennent du D-glucofuranose.

Nous avons oxydé, par la méthode de Criegee ([1]), deux échantillons de glucose commercial : le D-glucose USP (dextrose USP de « Retort Pharmaceutical Co », Long Island City, New-York, U. S. A.) et le D-glucose Analar de « BDH ». Nous avons constaté que le glucose USP n'est pas homogène, mais un mélange d'isomères pyranique et furanique.

Partie expérimentale. — Les échantillons sont desséchés sous vide, en présence de P_2O_5, à 56-57°, pendant 3 h. Le glucose USP contenait 3,2 % d'eau et le glucose BDH, 0,2 %. Le taux de glucose a été déterminé par la méthode de Schoorl et Luff ([2]). L'échantillon USP contenait 99,80 % de glucose et l'échantillon BDH, 99,85 %.

Les points de fusion étaient : 147°,8, pour le glucose USP; 148°,1, pour le glucose BDH.

Les pouvoirs rotatoires étaient : $[\alpha]_D^{20}$ + 52°,2 ($\alpha = 5°,22$, $c = 10$, H_2O); $[\alpha]_D^{20}$ + 52,°25 ($\alpha = 5°,25$, $c = 10$, H_2O).

Les valeurs sont les mêmes pour les deux échantillons ([3]). Les chromatogrammes ne diffèrent que par la forme des taches. La tache du glucose BDH est ronde, celle du glucose USP est un peu allongée.

Les constantes physiques de ces deux glucoses sont donc semblables et l'on pourrait conclure à l'identité des deux échantillons. Cependant, l'oxydation par la méthode de Criegee montre qu'ils sont différents.

Nous avons appliqué la méthode de Criegee dans les conditions et dans les appareils recommandés par Hocket et ses coll. ([4]), à ceci près que nous avons remplacé le courant d'air sec par un courant d'azote pour entraîner l'aldéhyde formique, selon Backett et May ([5]). Nous avons constaté, avec surprise, que les deux échantillons de glucose réagissaient différemment à l'oxydation par le tétraacétate de plomb. Le glucose USP après deux heures d'oxydation, donne de l'aldéhyde formique. On obtient, par exemple 2,6 mg de formaldéhydehydrazone, de F+ 162-163°, avec 43 mg, de glucose USP. Quant au glucose BDH traité de la même façon, il ne donne pas de formaldéhyde, même après 5 h d'oxydation.

Discussion. Les deux échantillons analysés sont donc différents. Or, on sait que, par la méthode de Criegee, les fonctions alcooliques primaires sont oxydées lorsqu'elles sont voisines d'un oxhydryle et que le glucose pyranique ne possède pas de fonction alcoolique primaire placé à côté d'un autre hydroxyle. En revanche, dans le glucose furanique, ces deux fonctions sont voisines.

D'après nos résultats d'oxydation, nous pouvons conclure que le glucose UPS contient, environ 5,7 % de glucofuranose. Nous rappelons les formules de ces deux glucoses :

```
        OH
        |
        C   —C—H OH                         O
   H  /|     \                            /   \
   | /  H     \                          /     \   H
   C           O                        /       \ |
   |\  OH  H  /               H OH—C              C—CH OH—CH2 OH
 HO  \|    | /                     \  OH   H  /
      C————C                        \|     | /
      |    |                         C————C
      H    CH2 OH                    |    |
                                     H    OH
     Glucopyranose.                 Glucofuranose.
```

Peut-on expliquer la présence de glucofuranose dans le glucose USP par la méthode de préparation ou par la nature de la matière première? Il nous semble qu'il serait très intéressant de répondre à cette question et qu'il serait important de savoir si la forme du glucose dépend de la matière première. En outre, il nous semble également important de montrer qu'il ne suffit pas, pour conclure à l'identité de deux échantillons, de déterminer les constantes habituelles, telles que point de fusion, pouvoir rotatoire ou R_f.

(1) R. Criegee, *Ann. Chem.*, 495, 1932, p. 211; *Z. Ang. Chem.*, 53, 1940, p. 321.
(2) Luff-Schoorl, *Chem. Weekblad*, 26, 1929, p. 130.
(3) L. Hough et coll., *J. Chem. Soc.*, 68, 1950, p. 1702.
(4) R. C. Hocket et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 925.
(5) Backet et C. May, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1491.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les effets de la carnitine, vitamine antidystrophique, et de ses dérivés sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.* Note (*) de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

La carnitine et le carnitate de carnitine intervenant comme facteurs représentatifs de la vitamine antidystrophique exercent une action analogue sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin, dans le sens de l'acidose.

Sous le nom de vitamine T de Gœtsch, un facteur indispensable à la croissance des termites et qui assure une plus rapide évolution du développement des blattes, des têtards et des souris, fut présenté comme un complexe associant un principe inconnu à de petites quantités de cyanocobalamine, d'acide folique, d'acide folinique, etc., mais dont l'activité biologique dépasse grandement celle des constituants secondaires. Fraenkel et ses collaborateurs, sous le nom de B_T, isolèrent un facteur d'activité

comparable, indispensable au développement du *Tenebrio molitor* et qui fut identifié avec la carnitine. Complexe T, carnitine et carnitate de carnitine furent, par la suite, utilisés en thérapeutique et montrèrent chez les prématurés, les enfants hypotrophiques ou anorexiques, ainsi que chez les adultes en état de dénutrition, une action antidystrophique analogue. Il nous a paru intéressant de rechercher les effets des diverses formes d'un même principe (la vitamine antidystrophique) sur la réserve alcaline du Lapin.

Nous avons donc utilisé conjointement le mélange complexe connu sous le nom de vitamine T de Gœtsch, le chlorhydrate de *dl*-carnitine et le carnitate de carnitine, dans lequel se trouvent unies deux molécules de carnitine.

Pour en apprécier les effets sur la réserve alcaline plasmatique, nous avons administré ces diverses substances dans la veine marginale de l'oreille de lapins adultes de 2 kg environ.

Selon notre méthode habituelle, des ponctions intracardiaques furent effectuées avant l'injection, puis 6 à 8 h et 24 h après [1], la réserve alcaline étant pratiquée sur le plasma sanguin recueilli sous huile de vaseline et additionné d'oxalate de potassium, selon la technique de Van Slyke [2].

La solution du complexe vitaminique T est un liquide coloré titrant par millilitre 1000 unités biologiques Gœtsch, cette unité représentant la plus petite quantité de substance active capable de provoquer l'apparition d'un bourgeon chez l'Hydre d'eau douce. Même diluée, cette solution reste assez choquante et nous n'avons pas pu injecter plus de 500 unités (en une fois).

La solution aqueuse de chlorhydrate de *dl*-carnitine à 0,50 g pour 100 ml, qui fut conjointement utilisée, se montra fortement acide et l'injection très douloureuse, aussi avons-nous dû neutraliser la solution avec un peu de soude diluée, l'injection de 5 ml s'effectuant ensuite sans difficulté.

La solution aqueuse de carnitate de carnitine à 5 %, bien que plus concentrée, ne présente pas les mêmes inconvénients; nous avons pu en injecter 5 ml sans réactions gênantes.

Les moyennes des résultats obtenus sur six lapins avec ces diverses préparations sont réunis dans le tableau ci-après :

Action de diverses sources de vitamine antidystrophique sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin.

Produit utilisé.	Quantité injectée.	Réserve alcaline		
		avant injection.	6-8 h après.	24 h après.
Complexe vitaminique T de Gœtsch	500 unités	30,8	44,6	41,1
Chlorhydrate de carnitine	25 mg	32,6	31,3	29,1
Carnitate de carnitine	250 mg	40,1	37,9	32,9

Comme on peut s'en rendre compte, les modifications enregistrées sont assez différentes, puisque, dans le premier cas, on observe une augmentation de la réserve alcaline et, dans les deux autres cas, une diminution plus ou moins accentuée.

Il convient toutefois de ne pas oublier que le complexe T est impur et que les produits accessoires présents dans la solution peuvent perturber ou masquer l'effet du facteur essentiel sur la réserve alcaline plasmatique. Il est également possible que la manifestation sanguine qui lui correspond s'accompagne d'une réaction tissulaire inverse (des recherches inédites en cours nous conduisent à le penser).

Par contre, la carnitine et le carnitate de carnitine ont une action voisine, qui est dans le sens d'une acidose, mais ne peut être attribuée à l'acidité de la solution, celle-ci ayant été neutralisée avant l'injection. Pour se prononcer valablement sur l'action générale de ces substances, il faudrait toutefois connaître l'effet qu'elles exercent corollairement sur les tissus; c'est ce que nous nous proposons de rechercher.

Conclusions. — La carnitine et le carnitate de carnitine, substances intervenant comme facteurs représentatifs de la vitamine antidystrophique exercent une action analogue sur la réserve alcaline plasmatique du Lapin. Cette action se traduit par une diminution sensible et durable de la réserve alcaline, donc dans le sens d'une acidose.

Le complexe vitaminique T de Gœtsch, dont on a tendance à rapporter l'activité au même facteur antidystrophique, réagit d'une manière toute différente; l'augmentation de la réserve alcaline qu'il entraîne peut être due aux substances adjuvantes qui accompagnent le principe essentiel.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) *Thérapie*, 1, 1946, p. 398; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 975; *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 270.

(2) D. D. Van Slyke, *J. Biol. Chem.*, 52, 1942, p. 495.

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire.*)

SÉROLOGIE. — *Mise en évidence de nouvelles fractions protéiques dans le plasma humain.* Note (*) de MM. **Jacques Loeb**, **Jean Fine** et Mlle **Eugénia Waszczenko**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

En soumettant un plasma humain à une électrophorèse en gel d'amidon, nous avons pu, dans certaines conditions, mettre en évidence un nombre beaucoup plus élevé de fractions protéiques que celui précédemment obtenu par la méthode originale (1). Le nombre de fractions individua-

lisées est même supérieur à celui obtenu par l'électrophorèse bidimensionnelle ([2]). Ces résultats ont été obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : application d'une différence de potentiel élevée (450 V pendant 18 h) à une température de + 4° C; cuves en plexiglas de grandes dimensions, dépôt d'une quantité de plasma de 1 ml.

L'emploi de gels en électrophorèse de zone ajoutant à la simple migration électrophorétique des protéines, une véritable ultrafiltration à travers le gel, permet de séparer les protéines plasmatiques en un nombre plus élevé de fractions que celui obtenu par l'électrophorèse classique. C'est ainsi qu'une fraction caractérisée par une mobilité déterminée peut se scinder, en gel d'amidon, en plusieurs fractions de mobilités apparemment différentes, et résultant d'une séparation par filtration de composés de masses moléculaires différentes. Cette technique a permis à Smithies de décrire dans le sérum humain un certain nombre de fractions protéiques dont certaines identifiées à l'Haptoglobine, et génétiquement transmises, conditionnent par leur présence ou leur absence, l'appartenance d'un individu à tel ou tel groupe d'Haptoglobine ([3]).

Protocole expérimental. — Le gel d'amidon, préparé selon la technique de Smithies, est coulé dans des cuves en « plexiglas » de grandes dimensions (380 × 58 × 25 mm). Le dépôt de plasma est réalisé en découpant dans le gel, un réservoir (40 × 2 mm) dans lequel on coule un mélange à parties égales d'amidon soluble Merck à 30 % dans du tampon borate 0,025 M. et de plasma. Le passage du courant dans le gel est assuré par des bandes de papier épais « Cofram Mab C 3 ». On soumet le gel à une différence de potentiel de 450 V pendant 18 h en enceinte refroidie à + 4° C. Après électrophorèse, la fixation des protéines est réalisée par une solution d'acide acétique à 5 %. On colore enfin les gels coupés transversalement par une solution d'Amidoschwarz 10 B à 1 ‰ dans un tampon acétate de sodium 0,1 M et acide acétique M. La décoloration du fond se fait par une solution d'acide acétique à 5 %. Dans de telles conditions, nous avons pu dénombrer, dans un plasma de groupe II, 23 composants protéiques distincts. Du côté cathodique du point de dépôt du plasma, on peut noter deux bandes de globulines γ (γ_1 et γ_2). Du côté anodique, on distingue en allant de la plus faible mobilité à la mobilité la plus élevée :

— deux bandes, moins rapides que les α_2 lentes ($S\alpha_2$), dont l'une correspond aux β-lipoprotéines de haut poids moléculaire et est colorable par le noir Cerol B;

— une bande de globulines $S\alpha_2$;

— neuf bandes intermédiaires entre les α_2 lentes et les β_c-globulines;

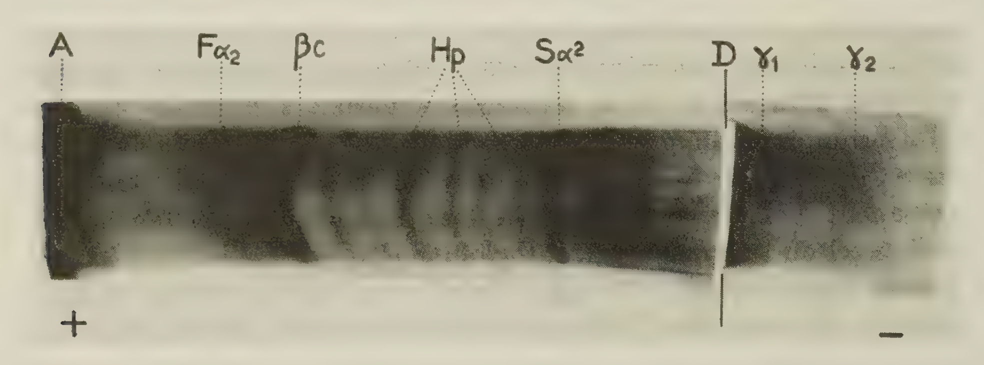
— une bande de globulines β_c;

— une bande intermédiaire entre les β_c-globulines et les α_2 rapides;

— la bande des α_2 rapides;

— cinq bandes intermédiaires entre les α_2 rapides et la frontière des albumines, enfin les albumines (voir *fig.*).

Les résultats récents obtenus par Poulik et Smithies en électrophorèse bidimensionnelle ([2]) permettent de penser que, parmi ces cinq bandes post-albuminiques, certaines correspondent à des α_1-globulines. Le constituant précédant les β_c-globulines pourrait correspondre à une autre globuline β. Enfin sur les neuf bandes situées entre les globulines β_c et les Slow α_2, cinq au moins représentent les protéines spécifiques du type 2 d'haptoglobine.



Electrophorèse en gel d'amidon d'un plasma humain de groupe 2.

La séparation des globulines γ en deux fractions revêt une particulière importance car jusqu'alors les globulines γ_1 et γ_2 n'ont pu être nettement mises en évidence par l'électrophorèse de zone. Du point de vue pathologique nous avons constaté des augmentations portant sur l'une ou l'autre de ces fractions, en particulier dans des sérums contenant une macroglobuline.

Cette technique, par le nombre de composants plasmatiques qu'elle permet d'observer, est particulièrement indiquée pour contrôler l'homogénéité ou l'hétérogénéité des fractions protéiques obtenues par les méthodes classiques de fractionnement. Elle peut permettre également la purification de telles fractions.

(*) Séance du 16 juin 1958.

([1]) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.

([2]) M. D. Poulik et O. Smithies, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 636.

([3]) O. Smithies et N. Ford Walker, *Nature*, 176, 1955, p. 1265; 178, 1956, p. 694.

(Centre National de Transfusion sanguine.)

SÉROLOGIE. — *Analyse immuno-chimique de la γ_1-macroglobuline du sérum humain et quelques considérations concernant sa nature.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'apparentement immunologique entre la γ_1-macroglobuline et les γ-globulines est très proche et s'interprète si l'on admet que la première est un polymère des secondes, un « motif » immunologique neuf revenant aux liaisons entre les monomères.

Mac Farlane [1] a démontré, il y a un moment déjà, que le sérum normal contient, en proportion faible, une fraction qui sédimente rapidement dans l'ultracentrifugeuse. Les travaux de Davis et de ses collègues [2] ont prouvé que celle-ci est hétérogène du point de vue électrophorétique et l'électrophorèse en zones a permis à Wallenius, Trautman, Franklin et Kunkel [3] d'en isoler une γ_1- et une α_2-globuline. La γ_1-macroglobuline, l'objet du présent travail, est obtenue à l'état pur par Mueller-Eberhard, Kunkel et Franklin [4] qui montrent le caractère hautement spécifique des glucides qui rentrent dans sa composition. Mais ses relations avec les γ-globulines restent débattues. Elle possède indiscutablement une spécificité immunologique propre [5], [6], [7] et Grabar et ses collègues [6] semblent même admettre que son individualité est absolue puisqu'ils ne relèvent pas à l'immuno-électrophorèse de coalescence partielle entre son trait de précipitation et celui des γ-globulines; c'est pour cette raison, très certainement, qu'ils préfèrent le terme : β_2-macroglobuline. Par contre, Franklin et Kunkel [7] soutiennent son apparentement immunologique aux γ-globulines.

Nous avons eu à notre disposition trois préparations relativement purifiées de γ_1-macroglobuline; l'une fut obtenue à partir du sérum d'un Européen atteint de macroglobulinémie, l'autre à partir d'un mélange de sérums de macroglobulinémiques Africains [rappelons, en effet, que ces deux types de macroglobulinémies semblent être distincts [8]] et la troisième à partir du sérum normal. Les préparations, enrichies en γ_1-macroglobuline, obtenues uniquement par fractionnements isoélectriques, contiennent environ 80 % de macroglobulines pour celles qui sont d'origine pathologique et sensiblement 30 % seulement pour celle qui provient du sérum normal.

Un sérum de lapin anti-γ-globulines humaines, homogène du point de vue immunologique, a été préparé par nous à l'aide d'une préparation γ-globulinique particulièrement pure. Un sérum de lapin anti-γ_1-macroglobuline humaine nous a été envoyé par M. Franklin, de l'Institut Rockefeller de New-York; les impuretés immunologiques furent éliminées de ce sérum par saturation à l'aide d'un mélange de globulines adéquates.

Nous utilisons uniquement la méthode de double-diffusion en gélose d'Ouchterlony.

Les deux préparations enrichies en γ_1-macroglobuline de source pathologique donnent une réaction d'identité avec les γ-globulines du sérum normal (*fig.* 1); sans pouvoir dire si cette réaction d'identité est due à la présence de γ-globulines dans ces préparations, nous concluons à l'absence

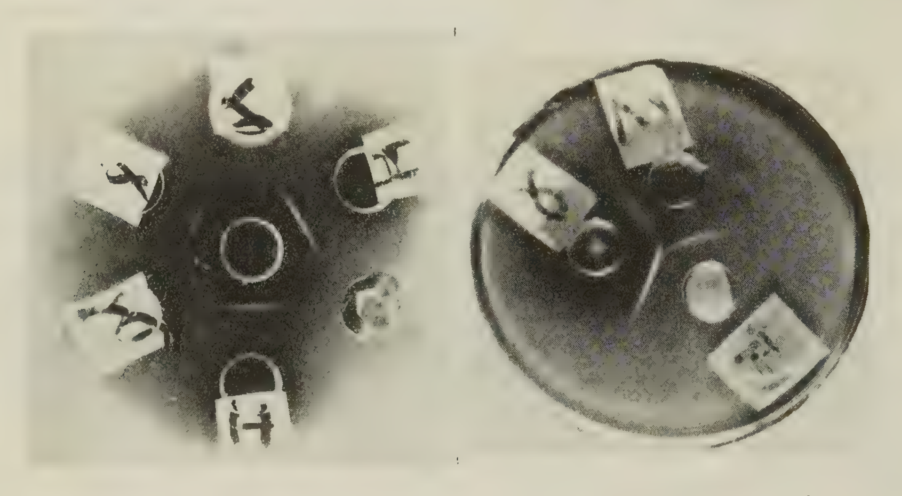


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Réaction immuno-chimique entre les concentrats macroglobuliniques et le sérum de lapin anti-γ-globulines humaines.

Dans les godets externes sont placés en passant du bas vers le haut : *a*. sérum humain normal tel que; *b*. concentrat de macroglobulines obtenu à partir du sérum d'un Africain atteint de macroglobulinémie; *c*. γ-globulines du sérum humain normal; *d*. concentrat de macroglobulines isolé à partir du sérum d'un Européen atteint de macroglobulinémie; *e*. sérum humain normal tel que. Les fractions protéidiques ont une concentration de 1 %. L'antisérum se trouve dans le godet du milieu.

Fig. 2. — Réaction immuno-chimique entre le concentrat macroglobulinique et les deux anti-sérums du lapin, anti-γ-globulines et anti-γ_1-macroglobuline.

Les godets contiennent en allant de gauche vers la droite : *a*. le sérum anti-γ-globulines; *b*. le sérum anti-γ_1-macroglobuline; *c*. concentrat obtenu à partir d'un mélange de sérums de macroglobulinémiques Africains. La concentration de ce dernier est de 1 %.

d'anomalies immunochimiques. Pour étudier les relations immunologiques qui existent entre les γ-globulines, d'une part, et la γ_1-macroglobuline, d'autre part, nous avons fait réagir sur la même plaque de gélose les préparations relativement purifiées de macroglobulines, simultanément, avec le sérum anti-γ-globulines et avec le sérum anti-γ_1-macroglobuline. Les résultats obtenus avec les trois concentrats sont identiques, aussi il suffit de considérer ceux fournis par l'un d'eux bien présentés par la figure 2. Nous voyons que le trait de précipitation établi entre le concentrat et le sérum anti-γ-globulines traverse nettement celui issu de la réaction du premier avec le sérum anti-γ_1-macroglobuline pour continuer par un trait établi entre les deux immunsérums; ce dernier s'explique par le

fait que le sérum anti-γ_1-macroglobuline a été saturé par un excès de γ-globulines humaines. Par contre, le trait de précipitation « macroglobulinique », nettement dévié par celui des γ-globulines, se confond avec ce dernier sans le traverser. Ce cliché prouve, sans contestation, à la fois l'apparentement et l'individualité immunochimiques de la γ_1-macroglobuline; le premier découle de la coalescence des traits de précipitation et la deuxième du fait que la précipitation se produit malgré la saturation du sérum anti-macroglobuline par un excès de γ-globulines.

Un problème délicat est posé par le fait que le trait de précipitation macroglobulinique ne traverse pas celui des γ-globulines. Précisons — puisque Franklin et Kunkel (7) prétendent avoir observé le croisement des traits — que nous avons modifié la distance entre les godets et les concentrations des réactifs, sans obtenir de modifications. Or, suivant une notion qui tend à devenir classique, le trait de précipitation macroglobulinique, répondant à un « motif » absent des γ-globulines, devrait traverser le trait de précipitation de ces dernières. Nous voyons que cette notion « classique » doit être révisée.

Quoi qu'il en soit, nous devons conclure que la γ_1-macroglobuline est un proche parent des γ-globulines. Rappelons à ce sujet que Deutsch et Morton (9) ont obtenu, à l'aide de mercaptans, une dissociation de la γ_1-macroglobuline en monomères ayant le poids moléculaire des γ-globulines et Heidelber et ses collaborateurs (10) ont conclu de leurs études immunochimiques il y a déjà plusieurs années que la macroglobuline comparable du sérum de cheval n'était qu'un polymère des γ-globulines. Nous concluerions volontiers dans le même sens en ajoutant qu'un « motif » immunologique spécifique revient aux liaisons entre les monomères. Le terme de β_2-macroglobuline, employé par Grabar et ses collaborateurs (6) est, enfin, condamnable.

(*) Séance du 16 juin 1958.

(1) A. S. MAC FARLANE, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 660.

(2) B. D. DAVIS, D. H. MOORE, E. A. KABAT et A. HARRIS, *J. Immun.*, 50, 1945, p. 1.

(3) G. WALLENIUS, R. TRAUTMAN, E. C. FRANKLIN et H. G. KUNKEL, *Fed. Proc.*, 15, 1956, p. 378.

(4) H. J. MUELLER-EBERHARD, H. G. KUNKEL et E. C. FRANKLIN, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 93, 1956, p. 146.

(5) L. KORNGOLD, *Fed. Proc.*, 15, 1956, p. 597.

(6) P. BURTIN, L. HARTMANN, J. HEREMANS, J. J. SCHEIDEGGER, F. WESTENDORP-BOERMA, R. WIEME, C. WUNDERLY, R. FAUVERT et P. GRABAR, *Revue franç. d'Ét. clin. biol.*, 2, 1957, p. 161.

(7) E. C. FRANKLIN et H. G. KUNKEL, *J. Immun.*, 78, 1957, p. 11.

(8) G. SANDOR, R. VARGUES, J. COLAS-BELCOUR et P. SLIZEWICZ, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 142, 1958, p. 289.

(9) H. F. DEUTSCH et J. I. MORTON, *Science*, 125, 1957, p. 600.

(10) H. P. TREFFERS, D. H. MOORE et M. HEIDELBERGER, *J. exper. Med.*, 75, 1942, p. 135.

IMMUNOLOGIE. — *Action du formol et de la chaleur sur les propriétés immunologiques de l'ovalbumine.* Note de M. **Jean-Jacques Pérez** et Mlle **Cécile Sergent**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le formol seul ne modifie pas la spécificité immunologique de l'ovalbumine; mais le chauffage de l'ovalbumine formolée détruit la spécificité d'origine et fait apparaître une spécificité de dénaturation.

Nous avons étudié précédemment [1] l'action du formol et de la chaleur sur les propriétés immunologiques d'une protéine pure : l'albumine cristallisée du sérum de cheval. La sérum-albumine ayant des caractères physico-chimiques très particuliers, nous avons examiné le comportement d'autres protéines pures soumises au même traitement. Nous rapportons, ici, les résultats obtenus avec l'ovalbumine cristallisée.

L'ovalbumine utilisée a été préparée par la méthode de Sörensen et Höyrup [2] et purifiée par douze cristallisations successives. L'action du formol et de la chaleur sur les protéines dépendant des conditions opératoires, il était indispensable — pour pouvoir comparer les résultats obtenus — que l'ovalbumine et la sérum-albumine soient traitées rigoureusement dans les mêmes conditions. Or, l'ovalbumine formolée coagule par chauffage à 100° si le pH n'est pas maintenu au voisinage de la neutralité au cours du chauffage [3]. Cette condition est difficile à réaliser si l'on neutralise avec l'ammoniaque comme nous l'avions fait avec la sérum-albumine. Nous avons alors adopté la technique suivante : une solution à 5 % d'ovalbumine, neutre et renfermant 0,9 % de ClNa, est additionnée de quantité suffisante de formol neutre à 40 % pour réaliser une concentration finale en aldéhyde formique de 0,25 %. Le mélange est neutralisé à pH 7 avec de la soude, puis abandonné 16 h à la température du laboratoire. On ajuste alors le pH à 7,2-7,3, puis on chauffe, en ampoule scellée, dans un bain-marie bouillant. Après quelques minutes de chauffage à 100°, on ajuste à nouveau le pH à 7,3. L'ovalbumine formolée peut ensuite être chauffée pendant plusieurs heures à 100° sans se troubler ni coaguler [4]. Nous avons alors examiné, comparativement, par la méthode quantitative de Heidelberger et Kendall [5], le pouvoir précipitant de l'ovalbumine normale, de l'ovalbumine formolée et de l'ovalbumine formolée et chauffée (O. F. C.) avec des immunsérums de lapin anti-ovalbumine normale. On constate — comme avec la sérum-albumine — que l'action du formol seul ne modifie pas le pouvoir précipitant de l'ovalbumine : les courbes de précipitation des immunsérums anti-ovalbumine avec l'ovalbumine et avec l'ovalbumine formolée sont superposables, à l'équivalence la même quantité d'anticorps est précipitée et le rapport anticorps/antigène est le

même (voisin de 7). Par contre, le chauffage à 100° de l'ovalbumine formolée entraîne presque immédiatement une diminution considérable du pouvoir précipitant et le supprime complètement en moins de 1 h. Rappelons qu'avec la sérum-albumine, le pouvoir précipitant spécifique ne diminue que très progressivement par chauffage à 100° et ne disparaît généralement pas complètement, même après un chauffage prolongé.

Pour savoir si la disparition du pouvoir précipitant de l'O. F. C. provenait d'un changement de spécificité antigénique, nous avons immunisé des lapins avec de l'O. F. C. par une série d'injections intraveineuses. L'O. F. C. s'est montrée — comme la sérum-albumine formolée-chauffée — un très mauvais antigène; cependant, avec le quart des animaux, nous avons obtenu des sérums précipitants renfermant au maximum 0,120 mg d'azote d'anticorps par millilitre (alors qu'avec l'ovalbumine on obtient des taux dépassant 1,5 mg). Puis, nous avons examiné le pouvoir précipitant des immunsérums ainsi obtenus avec l'ovalbumine, l'ovalbumine formolée et l'O. F. C. et constaté que seule l'O. F. C. précipite avec ces immunsérums. Le traitement par la chaleur de l'ovalbumine formolée entraîne donc un changement complet de spécificité antigénique puisque l'O. F. C. ne précipite pas avec les immunsérums anti-ovalbumine et que l'ovalbumine ne précipite pas avec les immunsérums anti-O. F. C. Le formolage seul n'entraîne pas de changement de spécificité de l'ovalbumine : l'ovalbumine formolée a la même spécificité immunologique que l'ovalbumine normale. L'ovalbumine dénaturée par acidification ([6]), par l'urée ou par la chaleur précipite avec les immunsérums anti-O. F. C. et peut précipiter la totalité des anticorps anti-O. F. C.; cependant, la dénaturation, dans ces conditions, entraîne une transformation moins complète que le traitement par le formol et la chaleur car l'ovalbumine dénaturée précipite également les anticorps anti-ovalbumine, comme l'avait déjà observé Heidelberger. L'action du formol seul n'entraîne donc aucun changement de spécificité immunologique, ce qui s'accorde avec les faits observés par désamination de l'ovalbumine par NO_2 ([6]); mais le chauffage de l'ovalbumine formolée provoque l'apparition d'une spécificité nouvelle identique à la spécificité de dénaturation. Il y a donc une grande différence entre le comportement de l'ovalbumine et celui de la sérum-albumine pour laquelle le chauffage de l'albumine formolée n'entraîne pas l'apparition d'une spécificité nouvelle. Ce dernier fait ne paraît pouvoir s'expliquer — nous l'avons déjà vu ([1]) — qu'en admettant qu'une partie de la topographie de surface de l'albumine n'est pas modifiée par l'action du formol et de la chaleur ([7]). Cette interprétation ne peut s'appliquer à l'O. F. C. puisque celle-ci a une spécificité différente de l'ovalbumine. L'O. F. C. aurait une structure et une forme définie différentes de celles de l'ovalbumine native et cette nouvelle structure serait celle de l'ovalbumine dénaturée. Le chauffage aurait

donc une action dénaturante identique sur l'ovalbumine native et sur l'ovalbumine formolée. Cependant, sous l'action du chauffage, l'ovalbumine formolée, à pH 7, reste en solution tandis que l'ovalbumine coagule. En réalité, le formol ne « stabilise » pas l'ovalbumine, il permet seulement de maintenir en solution l'ovalbumine dénaturée. L'explication de ce fait paraît simple : le formol, en bloquant les groupements NH_3^+ de l'ovalbumine, augmente sa charge négative globale qui devient assez grande pour empêcher des contacts effectifs entre les molécules et, par suite, empêcher la coagulation de l'ovalbumine dénaturée. Ce fait est d'autant plus probable que la solution d'ovalbumine à 5 % ne coagule pas par chauffage à pH 8,5, vraisemblablement — en partie au moins — parce que l'élévation du pH augmente les charges négatives de l'ovalbumine. Au contraire, l'ovalbumine formolée coagule par chauffage si l'on abaisse le pH, ce qui a pour effet de diminuer la charge négative de l'ovalbumine formolée. On peut illustrer ces faits par l'immunoélectrophorèse suivant la technique de Grabar et Williams ([8]). Cette technique montre que l'augmentation de la charge négative globale de la molécule d'ovalbumine entraîne une augmentation de la vitesse de migration électrophorétique mais ne modifie pas sa spécificité immunologique.

En résumé : deux protéines pures, l'ovalbumine et la sérum-albumine, se comportent différemment sous l'action combinée du formol et de la chaleur. L'ovalbumine — au contraire de la sérum-albumine — acquiert, par ce traitement, une spécificité immunologique différente de celle de l'ovalbumine. Ces faits montrent, en outre, une fois de plus, que si les groupements NH_3^+ des protéines ont une grande importance sur leurs propriétés physiques, ils en ont peu sur leur spécificité immunologique.

([1]) Pérez, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1181 ; 242, 1956, p. 204.

([2]) Sörensen et Höyrup, *C. R. Lab. Carlsberg*, 12, 1915, p. 12.

([3]) Enselme et Tigaud, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 279.

([4]) Nous avons vérifié que cette modification de technique n'apportait aucun changement aux résultats déjà publiés avec la sérum-albumine.

([5]) Heidelberger et Kendall, *J. Exp. Med.*, 50, 1929, p. 809.

([6]) Maurer et Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2076.

([7]) On peut admettre, par exemple, que les groupements constituant les sites spécifiques de l'albumine seraient séparés par le dépliement de la molécule sous l'action du chauffage. Heidelberger, *Ann. Rev. Biochem.*, 25, 1956, p. 641.

([8]) Grabar et Williams, *Bioph. Bioch. Acta*, 10, 1953, p. 193 ; 17, 1955, p. 67.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Jean Piveteau**, la délégation française à la Session de l'**Union paléontologique internationale**, qui aura lieu à Londres les 16 et 17 juillet 1958, est ainsi composée :

M. et Mme **Henri Termier**, Mme **Éliane Basse de Menorval**, M. **Jean Roger**.

La séance est levée à 15 h 45.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 12 mai 1958.)

Note présentée le même jour, de MM. *Robert Denamur*, *Guy Fauconneau* et Mlle *Geneviève Guntz*, Isolement d'un nouveau nucléotide dans le lait de Brebis : le guanosine 5′-diphosphate-fucose :

Page 2822, 28e ligne, *au lieu de* « Dower 1 », *lire* « Dowex 1 ».
» » 31e ligne, *au lieu de* des marques, *lire* des marqueurs.
» » 40e ligne, *au lieu de* par rapport au 1-fucose, *lire* par rapport au *l*-fucose.
» » 41e ligne, *au lieu de* comme le 1-fucose, *lire* comme le *l*-fucose.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1958.
(suite).

Comptes rendus des travaux de la conférence internationale de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Bucarest, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine, 1957; 1 fasc. 23,5 cm.

Contribuciones cientificas. Serie Botanica, Volumen I, numero I : *Géneros de Desmidiaceæ de la Republica Argentina,* por SARA YACUBSON. Numero II : *El género Scutellinia en la Argentina,* por IRMA J. GAMUNDI. Buenos Aires, Universidad, Facultad de Ciencias exactas y naturales, 1956; 2 fasc. 24 cm.

Publicationes de la Comision nacional de energia atomica, serie geologia, vol. I, n° 1 : *Contribucion al conocimiento de Algunas uraninitas y Pechblendas de la Republica Argentina,* por C. E. GORDILLO, E. LINARES y R. J. POLJAK. Buenos Aires, 1957; 1 fasc. 26 cm.

Biblioteca Medicalà. VIII. *Diagnosticul de Laborator al inframicrobiozelor umane,* de N. CAJAL. Bucuresti, Editura Acadeimiei Republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24 cm.

Id. IX. *Gastritele,* de S. IAGNOV, V. V. MAXIMILIAN. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1958; 1 vol. 24 cm.

Morfogeneza vitelusului, de VASILE D. MÎRZA, MARIA E. TEODORESCU. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1958; 1 fasc. 20,5 cm.

Bibliografia fizicii romîne biografii, de CONSTANTIN G. BEDREAG. Bucuresti, Biblioteca societatii destiinte Matematice si fizice Din R. P. P., 1957; 1 fasc. 20,5 cm.

Acta tuberculosea scandinavica. Supplément XLII. *The observer error in multiple interpretation of photofluorograms,* by HANNS J. BAUER, Thèse. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1958; 1 vol. 25 cm.

Studies on preparative vertical zone electrophoresis with special reference to the Isolation of some protein fractions from individual Human Sera at pH 4-6, by A. HELGE F. LAURELL. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 23 cm.

Studies of the swedish heterobasidiomycetes and aphyllophorales with special regard to the family corticiaceæ, by JOHN ERIKSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Elektro-Nystagmografi vid kaloriskt och rotatoriskt prov, av JAN STAHLE. Thèse. Uppsala, Almqvist and Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 26,5 cm.

Acta Oto-Laryngologica. Supplementum 139. *The tympanic muscles and their reflexes : Physiology and Pharmacology with special regard to noise generation by the muscles*, by RICHARD WERSÄLL. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 26,5 cm.

Construction of an Electronic Time-Delay and Pulse-Height Analyser with Associated Equipment. Application to measurements on Short-lived Alpha-Emitters and Nuclear Isomers, by PER-ARNE TOVE. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Spectroscopic investigations of some isotopes in the nuclear lead region. Construction of a Beta-Ray Spectrometer, by EDVIN ARBMAN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1958; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)